



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

비정질 합금의 피로 변형 거동과
전기적 특성 변화 간 상관관계 고찰

Correlation between fatigue behavior of
metallic glass and electrical resistivity change

2013 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 나 영

비정질 합금의 피로 변형 거동과 전기적 특성 변화 간 상관관계 고찰

Correlation between fatigue behavior of
metallic glass and electrical resistivity change

지도교수 박 은 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013 년 2 월

서울대학교 대학원
재료공학부
김 나 영

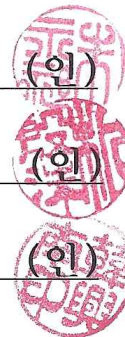
김나영의 석사 학위논문을 인준함

2013 년 2 월

위 원 장 _____ 주 영 창 (인)

부위원장 _____ 박 은 수 (인)

위 원 _____ 한 홍 남 (인)



국문초록

기존의 결정성 재료보다 월등히 높은 강도 및 탄성을 나타내는 비정질 합금의 실제 산업적 적용을 위해서는 급격한 파단의 원인이 되는 취성의 극복이 필요하다. 일반적으로 비정질 합금의 소성 변형과 파단은 전단띠의 생성과 급격한 전파에 의하여 일어난다고 알려져 있지만, 전반적인 변형에서 전단띠 및 free volume의 거동 원리는 아직까지 정확히 밝혀지지 않았다. 따라서, 비정질 합금의 제한된 소성능을 극복하기 위해서는 변형 기구를 명확히 규명하는 것이 필수적이다.

물질이 응력에 노출되면 그에 상응하는 변형을 보이게 되는데, 비정질 합금의 경우 변형을 구성하는 요소는 탄성, 비탄성, 점탄성, 소성으로 나눌 수 있다. 이 중 탄성 영역의 응력 조건에서 발현되는 점탄성 변형은 비정질 합금 내부의 free volume 및 원자들의 분포에 일정부분 변화를 주어 기계적 특성의 변화가 나타날 수 있음이 보고된 바 있다. 본 연구에서는 먼저 비정질 합금의 소성 변형에 의해 Free volume의 분율이 상대적으로 높은 전단띠 및 전단면이 비정질 기지에 형성됨에 따라 재료의 저항이 증가한다는 기존 결과에 기초하여 굽힘 시험을 통해 전단띠 밀도가 증가함에 따라 전기 저항의 크기가 비례하여 증가하는 것을 확인하였다. 이와 더불어 점탄성 변형 거동을 유발할 수 있는 굽힘 피로 시험과 동시에 전기 저항을 측정하여 피로 cycle 횟수가 증가함에 따라 비정질 합금 시편의 국부적 국소 영역에 free volume의 확장을 일으켜 나타나는 전기적 특성의 변화를 관찰하였다. 하지만 점탄성 변형 구간의 피로 시험에서는 육안으로 전단띠의 형성이 확

인되지 않아서, 변화된 구조 분석을 위하여 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 분석이 추가적으로 수행되었고 그 결과로 피로가 진행됨에 따라 비정질 합금 내부의 원자 결합이 바뀌며 free volume이 증가하는 경향, 부연하면 보다 무질서한 구조로 변화한다는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로 피로 파단이 일어난 파단면의 관찰을 통해 피로 균열의 성장 속도 및 방향을 확인하였고, 이를 바탕으로 리본 형상의 비정질 합금 시편에서 균열이 전파되는 과정과 전기 저항의 변화를 함께 설명하고자 하였다.

이러한 결과는 실제 사용 환경에서 비정질 합금의 저항 변화 모니터링을 통하여 비정질 합금의 변형 정도 (재료 내부의 free volume 분포 및 밀도 변화)를 측정할 수 있는 가능성을 보여준다. 또한, 다양한 응력 조건에서의 점탄성 변형 거동 및 전단파 거동에 관한 체계적인 고찰을 통하여 비정질 합금의 변형 기구에 관한 이해의 폭을 넓힐 수 있을 것으로 사료된다.

주요어 : 비정질 합금, 피로 변형 거동, 자유 부피(free volume), 전기 저항 측정, 구조-특성간 상관관계

학 번 : 2011-20623

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	4
제 1 절 비정질 합금의 변형	4
1. Free volume model	6
2. Shear transformation zones	9
3. Deformation map	10
4. Structural anisotropy mechanism	12
5. Elastic energy perspectives	14
제 2 절 비정질 합금의 피로 거동	16
제 3 절 전기 저항 측정을 통한 변형 모니터링	19
제 4 절 원자 단위 심층 미세구조 분석	23
1. XAFS 분석	23
2. PAS 분석	28
제 3 장 실험방법	33
제 1 절 시편의 제작	33
1. 모합금의 제조	33
2. 급냉 응고법을 이용한 시편의 제조	33
제 2 절 굽힘 및 굽힘 피로 실험	36
제 3 절 피로 후 시편의 4-probe 저항 측정	40
제 4 절 EXAFS 측정 및 분석	42

제 4 장 실험 결과 및 고찰	44
제 1 절 전단띠 형성에 따른 전기 저항 증가	44
제 2 절 굽힘 피로 실험	48
1. 응력-수명 곡선: 조성에 따른 피로 특성 비교	48
2. 피로 진행에 따른 전기 저항의 단계적 변화	54
제 3 절 피로 균열이 전기 저항에 미치는 영향	58
제 4 절 면저항 측정을 통한 점탄성 변형 규명	65
제 5 절 EXAFS: 원자 단위 재배열 관점의 해석	75
 제 5 장 결론	 87
 참고문헌	 90
Abstract	95

표 목 차

Table 4.1. Comparison of fatigue property and electrical property between eutectic and hypoeutectic composition.

Table 4.2. Change in peak intensity resulted from EXAFS plots for eutectic and hypoeutectic composition. (c.f. ‘-’ stands for the disagreement between the order of degree of deformation and peak intensity.)

Table 4.3. Comparison of properties between fragile and strong glasses.

그림 목차

Fig. 2.1. Schematic diagrams for shear deformation of crystalline and metallic glass.

Fig. 2.2. (a) Free volume model[10] (b) Shear transformation zone model[13]

Fig. 2.3. (a) Schematic deformation map of a metallic glass. The various modes of deformation are indicated[10]. Deformation map for metallic glass in (b) stress-temperature and (c) strain rate-temperature axes[15].

Fig. 2.4. Strutcutral anisotropy: bond-exchange mechanism of shear deformation[16].

Fig. 2.5. Two-dimensional plot of viscosity as a function of temperature T/T_0 and stress σ/σ_0 [18].

Fig. 2.6. The stress-life curves of Zr-based BMGs and some typical crystalline alloys in air[30].

Fig. 2.7. Changes in electrical resistance of nanohole Cu and conventional Cu as a function of number of bending cycles[34].

Fig. 2.8. (a) Optical micrographs of the surface of cold rolled

amorphous Pd-Si alloy. (b) X-ray diffraction patterns for the amorphous Pd-Si alloys after cold rolling (reduction of 20 and 40 %). (c) Changes in physical properties for the amorphous Pd-Si alloys after cold rolling. (d) Changes in electrical resistance for the amorphous Pd-Si alloys after cold rolling on heating[35].

Fig. 2.9. Characteristic spectra areas for X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopies[41].

Fig. 2.10. Detectable range of various observation techniques depending on defect size, concentration, and depth.

Fig. 3.1. Process of sample preparation.

Fig. 3.2. (a) Bending fatigue test machine (b) Schematic diagram of test machine (c) Strain calculation (ribbon thickness = 40 μm)

Fig. 3.3. Schematic diagram showing fatigue zone, constant load zone, load-free zone existing in bending fatigue ribbon sample.

Fig. 3.4. 4-probe method for sheet resistance measurement.

Fig. 3.5. (a) PAL 7D XAFS beamline (b) Sample loading

method

Fig. 4.1. Number of shear bands and average electrical resistance change as the strain increases in (a) Eutectic composition and (b) Hypoeutectic composition

Fig. 4.2. Electrical resistivity changes as the number of the shear bands increases in (a) Eutectic composition and (b) Hypoeutectic composition

Fig. 4.3. Strain-lifetime curves for eutectic and hypoeutectic composition.

Fig. 4.4. log-log plot for Manson-Coffin relationship and Basquin's relationship in (a) Eutectic composition and (b) Hypoeutectic composition

Fig. 4.5. Fatigue strength and S-N (Wöhler) curves for eutectic composition and hypoeutectic composition.

Fig. 4.6. Resistivity change (in %) during bending fatigue under various strains in (a) Eutectic composition and (b) Hypoeutectic composition

Fig. 4.7. Representative electrical resistivity - fatigue lifetime curve during bending fatigue test.

Fig. 4.8. Fracture surface after bending fatigue test in (a) Eutectic composition and (b) Hypoeutectic composition.

Fig. 4.9. Crack initiation site, crack-growth region, fast fracture region in fracture surface and observation of coarse and fine striations to determine crack growth rate.

Fig. 4.10. Correlation between crack growth rate and striation spacing.

Fig. 4.11. Tension/compression effect on electrical resistance change during fatigue for eutectic composition.

Fig. 4.12. Resistivity profiles of eutectic ribbon sample after 20,000 cycles of fatigue.

Fig. 4.13. Resistivity profiles of eutectic ribbon sample after (a) 40,000 cycles of tensile fatigue and (b) 80,000 cycles of compressive fatigue.

Fig. 4.14. Tension/compression effect on electrical resistance change during fatigue for hypoeutectic composition.

Fig. 4.15. Resistivity profiles of hypoeutectic ribbon sample after (a) 40,000 cycles of tensile fatigue and (b) 80,000 cycles of compressive fatigue.

Fig. 4.16. Local resistivity change at each fatigue zone and constant load zone after tensile/compressive fatigue test in (a) eutectic and (b) hypoeutectic composition.

Fig. 4.17. XAFS results in Fourier transformed curves.

Fig. 4.18. Zr *K*-edge EXAFS results of eutectic composition after 80,000 cycles of compressive fatigue.

Fig. 4.19. Cu *K*-edge EXAFS results of eutectic composition after 80,000 cycles of compressive fatigue.

Fig. 4.20. Zr *K*-edge EXAFS results of hypoeutectic composition after 80,000 cycles of compressive fatigue.

제 1 장 서론

현대 산업이 다양한 분야에 적용할 수 있는 재료를 요구함에 따라, 우주 산업·항공기 산업·자동차 산업 등 극한의 상황에서도 우수한 특성을 나타내고 유지할 수 있는 재료의 필요성이 대두되었다. 이러한 사회적 요구에 결정성 금속 재료의 조성 제어를 통하여 강도 등의 특성을 향상시켜 그 한계를 극복하고자 하였으나, 결정성 재료 자체의 특성 개선을 통한 특성 향상은 한계에 다달았다. 따라서 그 대안으로 재료의 결정성 자체를 제어함으로써 그 특성을 획기적으로 향상시키는 노력이 있어 왔고, 그 중 한 방안이 바로 비정질 합금이다. 규칙적인 원자 배열 및 격자를 갖는 결정성 금속 재료와는 달리 비정질 합금은 불규칙한 원자 배열 때문에 격자 결합이 정의되지 않고, 따라서 비정질 합금만의 고유한 물리적, 화학적 특성을 가진다. 이러한 금속 비정질 합금은 고강도, 고탄성, 내식성, 내마모성 등 우수한 특성을 가지며[1], 구조적 특성에 기인한 비정질 합금은 순수과학과 공학적 측면에서 모두 매력적인 재료로써 많은 관심을 받고 있다[2].

하지만 뛰어난 특성에도 불구하고 비정질 합금은 상온에서 변형시 국부적인 응력 집중에 따른 전단파의 형성과 전파로 인해 급작스런 취성 파괴가 일어나 산업용 재료로의 실질적 적용에 한계를 가진다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 비정질 기지 내에 다양한 형태와 크기의 결정 및 비정질 제 2상을 분산시킨 금속 비정질 기지 복합재료가 활발히 연구되고 있다[3-6]. 또한 양의 혼합열을 갖는 원소를 소량 첨가하여 비정질 기지 내에 조성적, 구조적인 불균일성을 부여하여 기계적 성질을 향상시키는 연구도 진행 중이다[7-9]. 비정질 기지 복합재료에 대한 연

구를 통해 비정질 기지 내에 수 나노에서 수 마이크로 크기의 제 2상 또는 조성적, 구조적 불균일성에 의해 균일하게 분산된 입자들이 전단띠의 생성처 역할을 하여 전단띠의 형성을 용이하게 하고 형성된 전단띠의 전파에 있어서 장애물 역할을 하여 기계적 성질 향상에 도움을 준다.

이렇듯 관련 연구를 통하여 비정질 합금이 갖는 한계를 극복하고자 하는 노력은 가시적인 성과를 내고 있으나 그에 앞서 비정질 합금의 국부적인 응력 집중과 전단띠의 형성 및 전파, 취성 파괴 등에 대한 원인을 분석하는 것 역시 지나쳐서는 안 될 과제이다. 비정질 합금의 제한된 소성능을 극복하기 위해서는 한계로 지목되는 문제점들이 일어나지 않도록 방지할 수 있어야 하고, 특히 비정질의 변형 메커니즘을 정확히 파악하는 것이 필요하다. 비정질의 변형 메커니즘에 대해서는 다수의 학자들이 원자 모델을 제안하고 경험적인 데이터를 통하여 변형 거동을 설명하고자 하는 시도를 하였으나[10-19], 아직까지 정확한 이론 또는 모든 조성의 비정질에 대한 일반화가 가능한 메커니즘은 제시되지 않았다. 결정성 금속에서는 다차원 결함과 전위, slip system을 통하여 소성 변형 시 일어나는 현상들을 설명하고 예측하는 것이 가능하지만 비정질 합금의 소성 변형 시에는 shear band(전단띠)라고 부르는 얇은 밴드가 생성과 전파되는 것이 관찰될 뿐 이들이 어떻게 움직이는지는 확실히 밝혀지지 않았다. 비정질 합금에 존재하는 free volume(자유부피)이 외부에서 작용하는 응력을 받아 응집되어 상대적으로 밀도가 낮은 영역인 전단띠를 형성하고, 이들이 전파되어 소성 변형이 일어난다는 것이 중론이나 전단띠의 형성 및 전파 속도가 매우 빠르고 직접적인 관찰이 어려워 이 역시 그 과정이 확실히 밝혀진 것은 아니다.

따라서 본 연구에서는 비정질 합금의 변형 기구를 규명하고 직접적 관찰이 어려운 변형 과정을 모니터링 하고자, 시편의 변형을 유도

하며 전기 저항의 변화를 동시에 측정하고자 한다. 특히, 재료의 구조-특성 관계를 이용하여 특성의 변화가 곧 구조의 변화를 대변할 수 있다는 변형 모니터링 관점을 취하여 실험을 진행하였다. 또한, 재료의 실사용 조건과 보다 유사한 환경에서의 특성변화를 규명하고자 피로 거동에 따른 전기적 특성 변화에 주목하였다. 그리고 소성 변형의 결과인 전단 띠의 생성뿐만이 아닌 국지적 응력 집중에 의한 free volume의 변화를 규명하고자 EXAFS 분석을 수행하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 비정질 합금의 변형

본 연구에서 대상으로 하는 비정질 합금의 경우, 기존의 결정질 합금과는 달리 액상과 유사한 무질서한 원자구조를 가져서 독특한 특성을 나타내며, 무엇보다 아직까지 변형 메커니즘이나 구조-특성 관계가 명확하게 밝혀지지 않았다. Fig. 2.1.은 종래의 결정질 합금과 비정질 합금이 전단 응력에 노출되었을 때 발생하는 구조 변화의 차이를 나타내는 도식이다. 일반적으로 재료의 소성 변형은 외부의 전단 응력에 의하여 발생하는데, 결정질 합금의 경우 기존 격자 구조와 변형 전의 부피를 유지하며 전위의 이동으로 변형을 하는 것과는 달리, 비정질 합금은 전단 변형과 함께 내부의 부피가 증가하는 확장(dilatation) 현상을 동반한다 [20]. 그리고 비정질 합금의 소성 변형은 전위의 이동 대신 내부의 free volume이 모여 형성되는 전단띠(shear band)의 생성과 전파로 진행된다고 알려져 있다. 이 같은 비정질 합금의 변형을 이해하고 예측하기 위하여 여러 학자들에 의하여 변형 메커니즘이 제안되었으나[21] 아직까지 정확한 이론은 정립되지 않았다. 제 1절에서는 비정질 합금 변형을 설명하기 위해 제시된 원자 모델들을 기반으로 지금까지 제안된 변형 메커니즘을 이해하고자 한다.

비정질 합금의 소성 변형은 T_g 이하에서 구조적/시간적 모두에서 불균일하게 일어나며, 변형의 결과로 국지적으로 집중된 전단띠가 생성된다. 강도와 연성 측면에서 우수한 기계적 특성을 나타내는 비정질

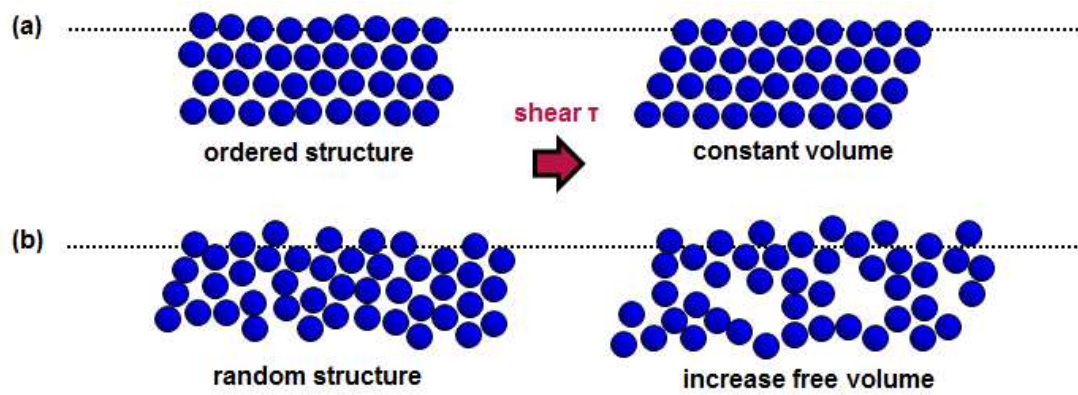


Fig. 2.1. Schematic diagrams for shear deformation of crystalline and metallic glass.

합금에서 그 기원을 밝히기 위해서는, 변형 메커니즘을 이해하는 것이 우선적이다. 1960년 비정질 합금이 처음으로 개발된 이래로, 비정질 합금의 불균일한 소성능을 설명하기 위한 여러 가지 이론들이 제시된 바 있다. 그들은 기본적으로 두 가지의 원자 단위 메커니즘에 기반하여 설명을 시도하고 있는데, Fig. 2.2.에 나타낸 바와 같이 변형으로 유발된 내부 확장(dilatation) 혹은 free volume 모델[10], 그리고 shear transformation zones(STZs) 라고 불리는 국지적으로 발생하는 원자 클러스터 모델[13]이다. 특히 STZ는 무질서하게 조밀충진된 원자들이 모인 작은 클러스터를 일컫는 것으로써, 소성 변형의 이론적 단위체로 취급되며, 이들은 가해지는 전단 응력을 받아 재배열된다.

1. Free volume model

비정질 합금의 전체 부피는 원자 클러스터가 차지한 공간과 클러스터들 사이의 빈 공간, 즉 free volume으로 이루어져 있다. 이 free volume 주변에 존재하는 원자들은 조밀 충진된 원자 클러스터보다 상대적으로 낮은 배위수를 갖게 된다. Free volume 영역에서는 주변의 기계적 결합이 상대적으로 약하기 때문에, 주변 환경에 큰 영향을 미치지 않고서도 국지적 원자의 재배열로 인한 비탄성 완화 거동이 일어나는 것이 가능해진다. 따라서 이 영역은 온도 증가에 의한 유리전이거동 또는 큰 인가 응력에 의한 국부적 전단 변형에 의하여 비정질 구조의 불안정화가 시작되기에 적합한 영역이라 할 수 있다.

Spaepen에 의해 제시된 바 있듯이, 비정질 합금의 소성 변형에서 중요한 것은 기계적 확장(dilatation) 으로 인한 연화 현상(deformation-induced strain softening) 이다. 격자 규칙성의 부재로 인

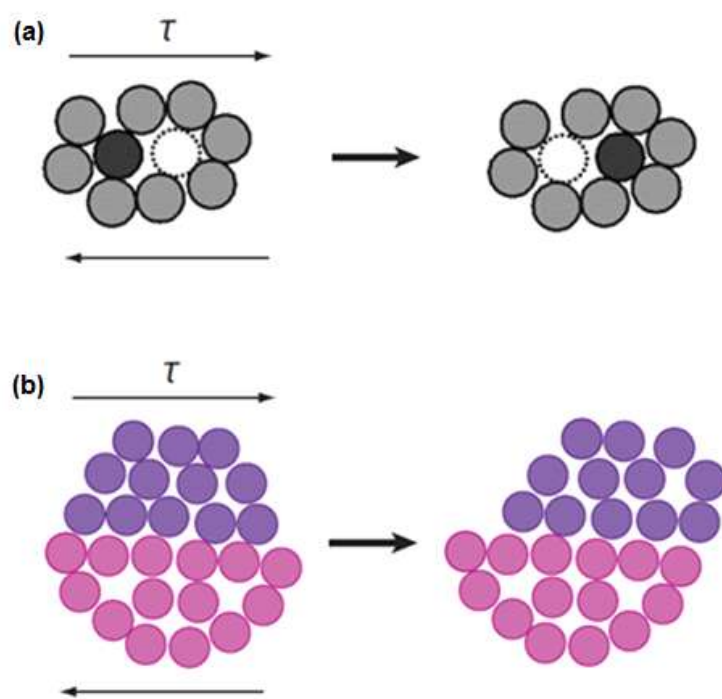


Fig. 2.2. (a) Free volume model[10] (b) Shear transformation zone model[13]

하여 높은 응력 하에서의 전단 변형은 낮은 충전률(packing density)로 인한 구조적 결함을 남긴다. 응력으로 유발된 결함을 생성시키는 과정은 순간적인 응력, 온도, 결함 분포 및 총량의 함수로 설명된다. 결함이 생성되기 위해서는 excess volume의 생성이 필요한데, 이는 granular material이 전단 변형에 노출되었을 때 각 grain들이 확장(dilatation)을 일으키는 것과 매우 유사하다. 마찬가지로 시나리오가 무질서하게 배열된 원자들에게도 그대로 적용될 수 있다. 결정질 금속의 경우 전단 응력이 작용할 때 동일한 부피를 유지하면서도 격자의 이동이 일어나 변형하는 것이 가능한데, 비정질 합금의 경우에는 같은 응력에 노출되더라도 더 낮은 충전률과 함께 반드시 free volume이 추가적으로 생성되어야 한다. 이 개념에 기반하여, Spaepen은 하나의 원자에 대한 free volume 모델을 제시하였다[10]. 하나의 원자가 전단 응력에 노출되었을 때, 원자 크기보다 더 작은 빈 공간으로 억지로 들어가야 할 경우 추가적인 free volume이 생성되어야만 원자의 이동이 가능하다. 저온에서 확산에 의한 원자의 이동이 매우 느리다고 보면, 전단 영역에서 응력으로 유발된 free volume으로 인한 비평형 요소들을 유지할 수 있다. 즉, 변형에 대한 저항성을 낮추고, 연화 현상 때문에 국지적 전단 변형이 일어난다.

Free volume 모델의 장점은, 연화 현상과 저온에서 비정질 합금의 불균일한 변형에 대하여 매우 간단하고 명료한 설명을 제공한다는 것이다. 이 모델은 널리 인용되어 비정질 합금의 다양한 기계적 특성을 정성적으로 설명하는 데 이용되어 왔으며, 여러 가지 실험적 증거들로 뒷받침되었다. 그러나, free volume은 단순히 기계적으로 취약한 영역으로, 소성변형의 시발점이 될 수는 있으나 그 자체가 변형 과정에 포함되는 것은 아니라는 주장도 있다. 특히, free volume 모델은 소성 변형 중에 전단면 내에서 일어나는 원자 재배열 현상을 명확히 설명해 주지 못한다

는 한계를 지닌다. 또한, 시뮬레이션, creep test, 고온 나노 인덴테이션 등에서 나타난 원자의 거동은 하나의 원자가 단독적으로 움직이는 것이 아니라, 여러 원자들이 클러스터를 이루어서 이동하는 것으로 밝혀졌다.

2. Shear transformation zones

액체의 경우 변형에 대한 점도 저항성이 선형적으로 나타나는데 반해, 고체의 경우 변형 저항성은 비선형적이라는 점에서 Becker[11]와 Orowan[12]은 원자 크기 보다 더 큰 규모의 flow unit이 존재할 것이라고 주장했다. 소성 변형에서 큰 flow unit은 집중된 응력을 받을 뿐만 아니라 새로운 flow가 발생하기 쉽게 한다. 이러한 사실에 기초하여 원자 시뮬레이션과 sheared bubble raft 실험으로부터, Argon은 비정질 합금의 소성 변형을 설명하기 위한 STZ 모델을 소개하였다[13]. 이 모델에 따르면, 전단 변형은 무작위로 배열된 원자 클러스터들의 자연적이면서도 협동적인 재배열 과정으로 구성된다. 일반적으로, 열적 활성화된 STZ는 free volume 영역 주변에서 전단 응력을 받았을 때 발생하게 되는데 이는 free volume 영역의 높은 탄성 변형이 에너지 관점에서 STZ 형성을 촉진시키기 때문이다. Argon은 STZ의 형상이 얇은 디스크 형태로, 해당 면과 평행하게 전단 변형이 일어날 것이라고 주장했다. 이러한 STZ는 약 5개 내외의 원자 직경 정도의 영역을 가질 것이며, dislocation loop의 생성과 유사한 과정을 통해 형성될 것이 예측되었다. Spaepen의 모델이 하나의 원자의 이동에 초점이 맞추어져 있던 데 비하여, Argon의 모델에서는 STZ의 이동 또는 국지적 전단 변형이 free volume 영역 주변의 원자들을 활성화시킬 수 있고 결과적으로 국지적 확장을 활성화시켜 국지적 연화 현상을 유발할 수 있음을 제시하였다.

3. Deformation map

재료의 deformation map은 특정 조건 하에서 재료가 변형될 때 어떠한 과정을 거치는지를 나타낸 다양한 실험 결과에 기반을 둔 경험적 도식이다. 재료의 상태 및 조건은 응력, 변형 속도, 온도에 의하여 결정되며, 이 세 가지 조건 중 한 가지가 고정되면 나머지 두 조건을 x , y 축으로 잡고 deformation map을 구성할 수 있다. 해당 재료에 대한 다양한 실험 결과에 따라 재료에서 어떤 변형이 일어났는지, 미세구조의 변화는 어떠한지 등을 두 가지 조건의 변화와 함께 나타내어 이후에 그 재료의 변형을 예측하는 지표로 쓰인다. Fig. 2.3. (a)는 F. Spaepen에 의하여 처음 제시된 비정질 합금의 deformation map으로[10], 온도와 변형 속도의 변화가 비정질 합금의 균일 변형 및 불균일 변형을 제어하여 시편의 부피 변화가 균일한지 불균일한지를 구분하고 그에 따라 응력이 고르게 분포되는지, 국지적으로 집중되는지를 평가할 수 있도록 한다. 이 도식에 따르면 유리 천이 온도(glass transition temperature, T_g)를 기준으로 상대적으로 낮은 온도에서 변형 속도가 빠를 경우 응력이 시편의 국지적인 부분에 집중되어 전단띠를 형성시키는 불균일 변형이 일어나고, 고온에서 충분히 느린 변형 속도로 변형이 일어날 경우 시편 전체에 응력이 분산되는 균일 거동을 일어나게 할 수 있다. 특히, 위 논문[10]에서는 다양한 비정질 합금 조성에 대한 실험을 수행하여 deformation map의 정확한 지표를 알고자 하였다. 이후 최근 들어 C.A. Schuh에 의하여 응력-온도의 도식(Fig. 2.3. (b)) 뿐만 아니라 변형률-온도의 도식(Fig. 2.3. (c))이 제시되었다[15]. 위에서 제안된 deformation map들은 특정 조성에서의 결과만을 포함하고 있지만, 비정질 합금의 균일·불균일 변형 조건 및 시편의 상태를 알 수 있는 참고 지표가 된다.

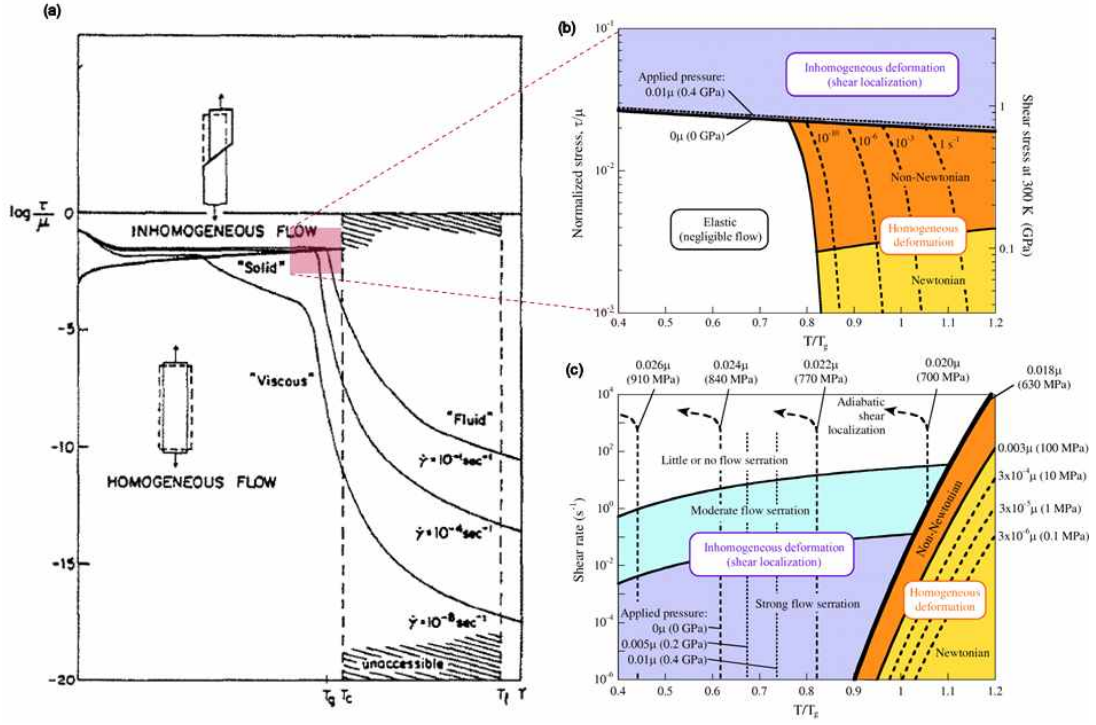


Fig. 2.3. (a) Schematic deformation map of a metallic glass. The various modes of deformation are indicated[10]. Deformation map for metallic glass in (b) stress-temperature and (c) strain rate-temperature axes[15].

4. Structural anisotropy mechanism

T. Egami에 의해 제안된 structural anisotropy mechanism(이하 SAM)은 앞선 free volume model 및 STZ model과는 다른 원자적 규모의 변형 관점을 선보인다. 비정질 합금에 변형 응력이 가해졌을 때, 변형을 하기 위해서는 Fig. 2.4.에서처럼 응력이 가해지는 방향과 평행한 원자 결합이 끊어지고, 수직인 방향의 원자 결합이 재생성되는 식의 bond-exchange mechanism이 작용한다고 주장한다[16]. SAM은 원자의 거동을 설명한다는 점에서 앞서 제기된 free volume model 및 STZ model과 유사성을 갖지만, 원자와 원자 간 결합을 중요시 한다는 점에서 free volume model과 좀 더 가깝다고 볼 수 있다. 그러나 T. Egami에 따르면 free volume의 정의는 기존 모델과 다르며, 단순히 비정질 구조에서 원자와 원자 사이에 존재하는 빈 공간을 free volume으로 볼 것이 아니라 좀 더 정확한 구분이 필요하다고 본다. SAM에서 원자와 원자 간 결합 거리는 potential energy에 의하여 결정되는데, 이 potential energy는 한 원자를 중심으로 배위수가 정수에 가까워질 때 최소가 된다. 비정질 구조의 경우 격자를 이루고 있지 않기 때문에 배위수가 정수로 맞아 떨어지지 않지만, 에너지적으로 가장 안정하기 위해서는 이것이 정수에 가까워져야 한다는 의미이다. 따라서 비정질 합금 구조의 원자들은 가장 안정한 구조를 형성하기 위하여 항상 내부적으로 인장 또는 압축 응력을 받을 수 있다. 이 때 인장 응력을 받을지, 압축 응력을 받을지는 계산상으로 도출된 특정 거리를 기준으로 하여 그보다 원자들이 가까이 존재하는 영역에서는 압축, 멀리 존재하는 영역에서는 인장 응력을 받게 되며, 해당하는 특정 거리만큼이 확보된 부분을 free volume 개념으로 설명한다[17]. 즉, T. Egami의 SAM은 기존에 제시된 free volume

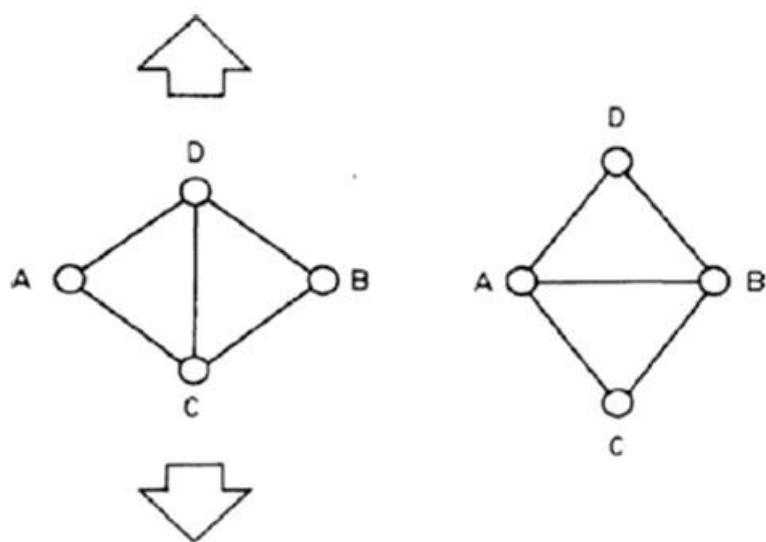


Fig. 2.4. Structural anisotropy: bond-exchange mechanism of shear deformation[16].

model에 potential energy와 배위수의 항을 추가하여 에너지적·화학적인 관점을 덧붙인 원자 메커니즘으로 정의할 수 있다.

5. Elastic energy perspectives

비정질 합금의 변형 시 미세 구조에 대한 미시적 모델 이외에도 비정질 합금의 변형 거동을 거시적으로 이해하려는 연구 역시 계속되고 있다. SAM의 제시 이후 T. Egami는 비정질 합금의 steady-state flow에 대한 simulation을 통하여 비정질 합금에서 나타나는 소성 변형 및 기계적 파단은 응력에 의하여 유발된 유리 천이 거동의 결과라고 주장하였다[18]. Fig. 2.5.는 비정질 합금에서 온도와 응력의 함수로 나타나는 점도(viscosity)를 나타낸 그래프이다. 에너지 포텐셜 함수를 이용하면 점도에 영향을 미치는 온도와 응력 간의 상관관계를 표현할 수 있으며, 제시된 응력-온도 간의 비례 관계는 비정질 상태에서 일어나는 shear flow의 미세구조적 메커니즘을 규명하는 데 새로운 시각을 제공할 수 있다. 즉, 가해진 응력의 탄성 에너지가 국지적 에너지 포텐셜을 변화시켜 온도가 상승했을 때의 유리 천이와도 같은 거동을 일으킨다는 것이다. 따라서 비정질 합금에서 일어나는 소성 변형 및 기계적 파단이 응력으로 유발된 유리 천이 거동의 결과로써 나타난다고 주장하였다. 최근 들어 W.H. Wang 역시 탄성 계수 관점에서 비정질 합금의 변형을 이해하고자 하였고, 마찬가지로 에너지 포텐셜을 근거로 온도 또는 압력에 의한 탄성 계수의 변화가 동일한 유리 천이 거동으로 나타난다고 주장하였다 [19].

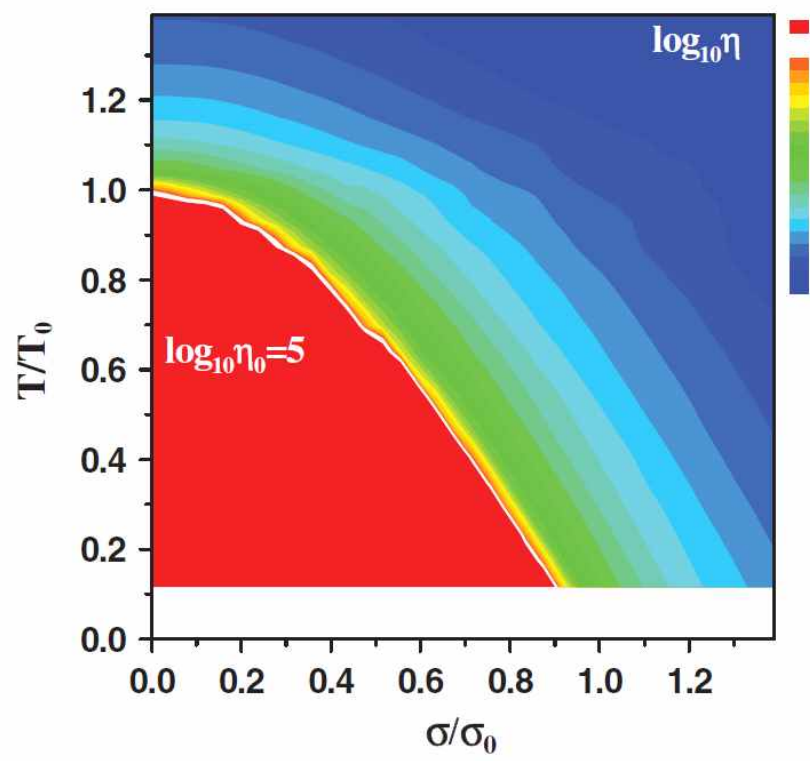


Fig. 2.6. Two-dimensional plot of viscosity as a function of temperature T/T_0 and stress σ/σ_0 [18].

제 2 절 비정질 합금의 피로 거동

피로(fatigue)란 재료에 반복적으로 가해지는 항복 강도 이하의 응력에 의하여, 재료 자체의 약화(degradation)가 일어나 파단에 이르는 현상을 말한다[22]. 피로 파단은 금속 또는 폴리머 재료에서 관찰되며, 특히 반복적인 응력에 노출되는 구조 재료에서 많이 발생한다. 피로 파단은 소성 변형이 거의 관여하지 않고, 취성 파괴처럼 돌발적으로 일어나기 때문에 이러한 현상을 미연에 방지하기가 어렵다. 피로 파단의 메커니즘은 균열의 생성, 전파, 최종 파단으로 이루어진다. 벌크 비정질 합금(bulk metallic glass, BMG)의 피로 거동에 대한 연구는 주로 Zr계 합금에 대하여 이루어져 왔으며[23-26], Co 계, Fe 계, 그리고 Ti 계 BMG에 대하여도 보고된 바가 있다[27-29]. Fig. 2.6.은 Zr 계 BMG와 몇몇 기존의 결정질 합금의 피로 거동을 나타낸 응력-수명 곡선(S-N curve)이다[30].

비정질 합금을 구조용 소재로 적극적으로 활용하기 위해서는 이들의 피로 특성이 명확하게 규명되어야 한다[31]. 비정질 합금은 결정성 합금에 비하여 매우 높은 강도를 보이기 때문에 피로 한계 역시 매우 높을 것으로 기대되었으나, 실제로는 동반되는 취성 파괴 때문에 그렇지 않다. 특히 비정질 합금에서 관찰되는 피로 균열의 전파 과정은 결정성 금속의 과정(striation)과 매우 유사하나, 비정질 합금의 균열 생성(crack initiation)의 원인은 아직까지 확실히 밝혀지지 않았다. 결정성 금속과는 달리 비정질 합금은 grain boundary나 slip system을 전혀 갖지 않기 때문에 균열이 생성되는 initiation site를 시각적으로 확인하기가 매우 어렵다. 또한 균열의 형성과 피로 수명의 관계 역시 중요한데, 일반적으로 균열의 전파보다는 처음 생성되는 데 필요한 응력 및 수명이 더 크다.

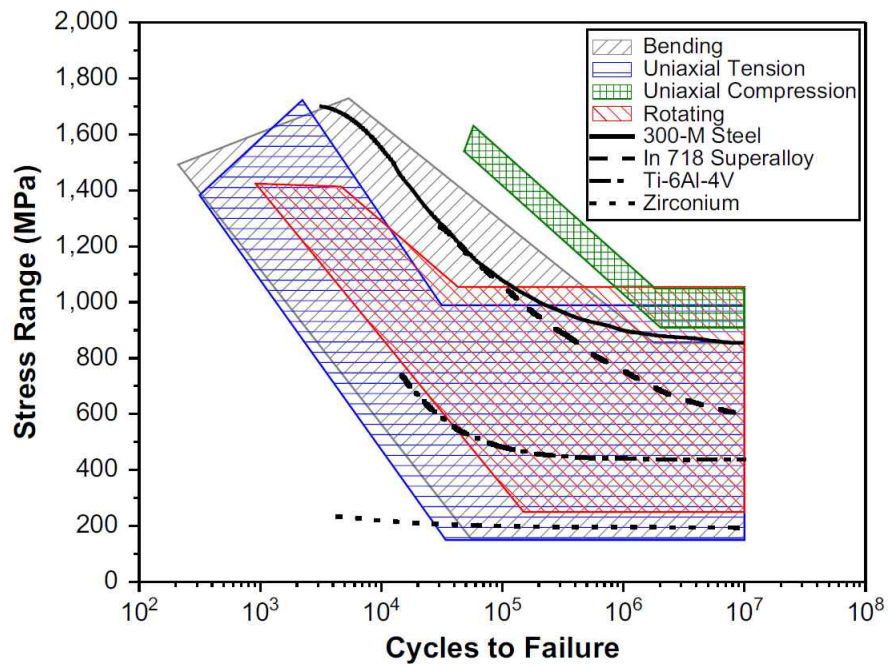


Fig. 2.6. The stress-life curves of Zr-based BMGs and some typical crystalline alloys in air[30].

제 3 절 전기 저항 측정을 통한 변형 모니터링

재료 공학 분야에서 다양한 공정을 통하여 재료의 미세 구조를 조절함으로써 원하는 특성을 구현하는 것은 재료 분야의 중요한 목표 중 하나이다. 이는 재료의 구조-특성 간에 상관관계가 성립하기 때문에 실현할 수 있는 목표인데, 이를 역이용하면 재료의 특성 변화를 관찰하여 내부 구조가 어떻게 변하는지를 가늠하는 변형 모니터링 개념을 고안할 수 있다. 그 중에서도 본 연구에서 제안하고자 하는 것은 비정질 합금의 변형에 따른 전기적 성질(전기 저항)의 변화이다. 기존에 결정질 합금에서 해당 개념이 적용된 바 있으나[32, 33], 결정질 재료의 경우 전위나 마이크로 균열 등 내부에 결함이 생기는 것을 전기 저항을 통하여 평가하고자 하였다. 이를 위해 특정 재료에 대하여 다양한 변형 조건을 적용하고, 각 시점마다의 전기 저항을 측정하여 변형 정도와 저항 증가 간의 상관관계를 도식화 하였다. 이 시도는 정확한 정량화를 기반으로 한 것은 아니지만, 변형이 심화됨에 따라 저항이 증가하는 경향을 측정하는데 성공했다. 그러나 여전히 특정 재료에 국한된 경험적 경향성이라는 한계가 존재한다. Fig. 2.7.은 결정질 Cu 박막의 피로가 진행됨에 따라 실시간으로 전기 저항의 변화를 측정한 것으로, 점차 전기 저항이 증가하다가 특정 포화 상태에 이르는 것을 볼 수 있다[34].

Fig. 2.8.[35]은 비정질 합금에 cold rolling을 통하여 인위적으로 전단띠를 형성시켰을 때 구조와 기계적·전기적 성질이 어떻게 변하는지를 나타낸다. 기본적으로 전단띠가 형성된다는 것은 비정질 재료가 더욱 무질서한 방향으로 변하는 것이기 때문에, Fig. 2.8. (b)에 나타난 바와 같이 냉간 가공 후 시편의 XRD peak이 broad해지는 것을 확인할 수 있

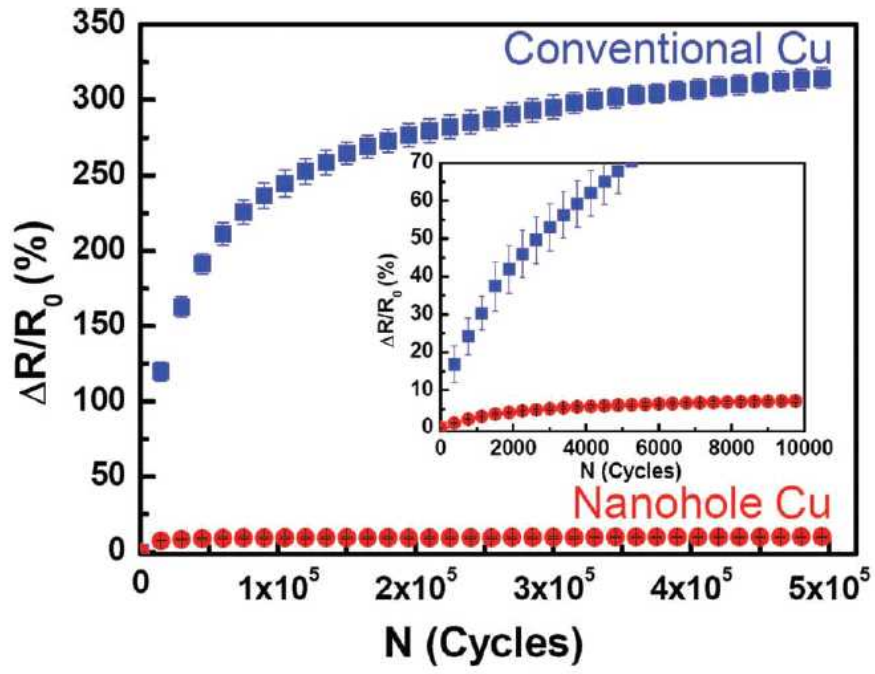


Fig. 2.8. Changes in electrical resistnace of nanohole Cu and conventional Cu as a function of number of bending cycles[34].

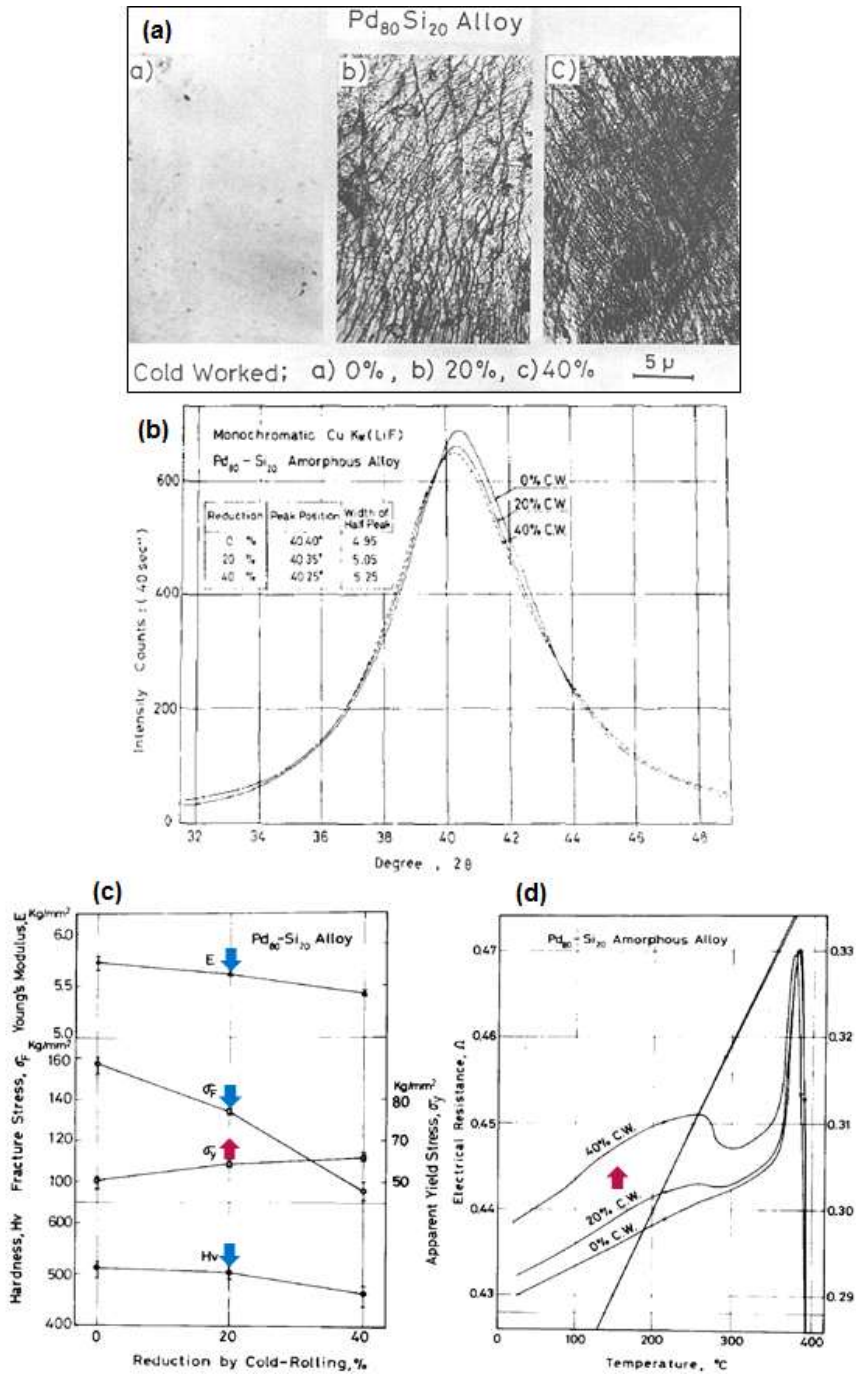


Fig. 2.8. (a) Optical micrographs of the surface of cold rolled amorphous Pd-Si alloy. (b) Changed in diffraction patterns of the Pd-Si system after cold rolling (reduction of 20 and 40 %). (c) Changes in hardness and tensile properties for the Pd-Si system after cold rolling. (d) Changes in electrical resistance for the Pd-Si system on heating after cold rolling[35].

다. 또한 Fig. 2.8.의 (a), (c)에 나타낸 바와 같이 냉간 가공률(%)이 증가함에 따라 전단파 밀도가 증가하고, 그에 따라 Young's modulus, fracture strength, hardness는 감소하고 yield strength는 증가하는 기계적 특성의 변화를 확인할 수 있다. 또한 Fig. 2.8.의 (d)에 나타낸 바와같이 40 % 냉간 가공된 동일 조성의 비정질 합금이 20 % 냉간 가공된 합금보다 전기 저항이 높다는 것도 확인할 수 있다. 이에 착안하여 본 연구에서는, 변형 전후의 비정질 합금의 전기 저항을 측정하여, 그 변화가 어떤 구조적 변화를 대변하는지에 대한 상관관계를 고찰해보고자 하였다. 부연하면, 비정질 금속의 변형시 구조적 변화의 정도를 전기 저항으로 정량화 하는 시도를 하고자 하였고, 이를 통하여 저항을 통한 비정질 합금의 변형 모니터링에 관한 가이드라인을 제시하고자 하였다. 이러한 변형 모니터링 기술은 steel의 피로 파단을 미연에 방지하기 위하여, steel 보다는 낮은 피로 수명이 파악된 구리를 이용하여 파단 시기를 예측하는 smart patch 개념으로도 확대해 활용할 수 있을 것이다[36].

제 4 절 원자 단위 심층 미세구조 분석

비정질 합금의 변형에서 나타나는 전단띠나 free volume의 확장(dilatation) 등의 구조적 결함은 결정성 합금의 결함보다 작은 크기의 nanovoid 수준으로 나타난다[37]. 이 같은 특성 때문에, 구조적 결함의 증거를 직접적으로 관찰하기가 어려워 DSC 등의 간접적인 방법을 통해 free volume의 생성 및 완화 거동을 감지하는 등의 간접적 분석법이 많이 쓰이고 있다. 본 연구에서는 비정질 합금의 변형에 따른 구조적 변화를 보다 정밀하게 확인하기 위한 분석 방안으로, 초미세 구조 분석 및 해석에 특화된 엑스선 흡수 분광법(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) 및 양전자 소멸 분광법(Positron Annihilation Spectroscopy, PAS)을 활용하였다.

1. XAFS 분석

XAFS는 x-ray의 흡광률을 이용하여 재료의 물리적·화학적 구조를 원자 크기 규모에서 파악하기 위한 분광학적 분석법이다. XAFS는 기본적으로 특정 원자를 중심으로 주변 원자들과의 거리를 파악할 수 있으며, XAFS 스펙트럼은 특히 산화, 배위수, 원자간 거리, 원자의 종류에 따라 매우 민감하게 변한다. 이러한 의존성 때문에 XAFS는 선택된 원소 종류에 대한 국지적인 화학적 상태와 원자적 구조를 실질적이고 상대적으로 간단하게 파악할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 특히, 고에너지 x-ray는 투과력이 좋은 편이기 때문에, 전자 beam만큼 표면 상태에 민감하게 변하지 않는 장점을 갖는다[38-40].

1.1. XAFS의 원리

만약 전자의 결합 에너지가 x-ray보다 작다면, 전자는 자신의 양자 준위에서 벗어날 수 있다. 이 경우 x-ray는 ‘흡수’되고, 결합 에너지보다 남는 에너지는 원자로부터 벗어난 광전자(photo-electron)에게 주어지게 된다. 따라서 x-ray의 흡수 분율은 하기 Beer’s Law에 의해 결정된다.

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

여기서, I_0 는 시료에 입사된 x-ray의 세기, t 는 시료의 두께, I 는 시료를 투과한 x-ray의 세기, μ 는 흡광 계수이다. 초기 x-ray가 core-level에 존재하는 전자의 결합 에너지와 같을 때에는 absorption edge라고 불리는 흡수의 급증이 일어난다. XAFS에서 중요시되는 것은 흡광 계수 μ 의 세기를 absorption edge의 바로 근처에서의 에너지의 함수로 표현하는 것이다. 따라서 XAFS 측정은 core level을 알고 있는 원소에 대하여, 결합 에너지 이상에서 μ 의 에너지 의존성을 알아보기 위한 것이라 볼 수 있다. Edge energy는 원자 번호(Z)에 따라 달라지나, K와 L level 역시 hard x-ray 영역에서 쓰일 수 있기 때문에 XAFS는 5에서 35 keV에 해당하는 에너지 영역에서 측정 가능하다.

Fig. 2.9.[41]에 나타난 것처럼 x-ray의 흡수 스펙트럼은 두 영역으로 나눌 수 있는데, core level의 에너지 영역 근처를 보는 x-ray absorption near-edge spectroscopy(XANES)와 원자가전자에 더 가까운 에너지 영역을 대상으로 하는 extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy(EXAFS)이다. XANES는 흡수 원소의 산화와 배위 화학에 민감한 반면, EXAFS는 흡수 원소와 이웃 원자 간의 거리, 배위수, 이웃 원자의 종류를 확인하는 데 쓰인다.

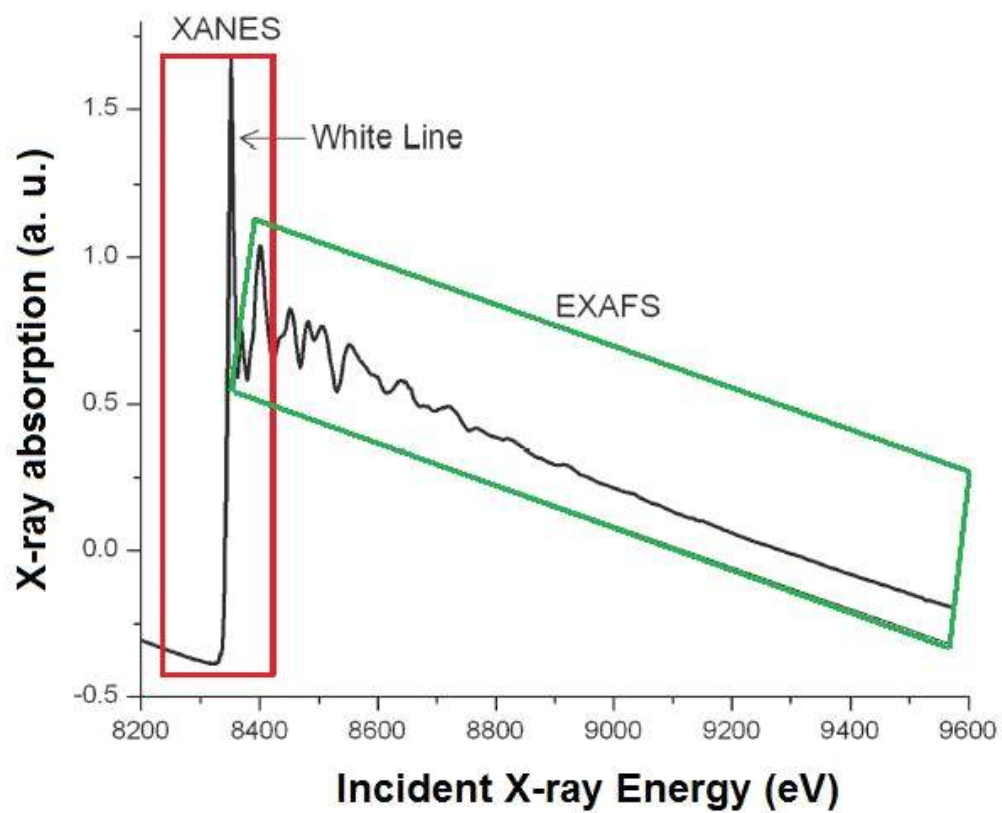


Fig. 2.9. Characteristic spectra areas for X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopies[41].

EXAFS에서 absorption edge 이상으로 진동하는 세기를 측정하기 위해서, EXAFS fine-structure function $\chi(E)$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

여기서, $\mu(E)$ 는 측정된 흡광 계수, $\mu_0(E)$ 는 고립된 한 원자의 흡광도를 나타내는 background function이며 $\Delta\mu_0(E)$ 는 threshold energy E_0 에서 측정된 흡광도이다. 이처럼, EXAFS는 흡수 과정에서 생성된 광전자의 파동성을 파악하는 것이라고 이해하는 것이 가장 적합하다. 이 때문에 x-ray 에너지를 광전자의 파수(wave number, k)로 변화하는 것이 일반적이며 다음과 같이 정의된다.

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

여기서, E_0 는 absorption edge energy이며 m 은 전자 질량에 해당한다. EXAFS의 주요한 측정량은 광전자의 파수 함수로 나타난 진동 $\chi(k)$ 이고, 보통 “the EXAFS”라고 불린다. 비정질의 경우 k-space의 진동이 결정성 합금보다 더 작기 때문에, 높은 k 에서는 진동이 거의 보이지 않는다. 따라서 이를 증폭시키기 위하여 $\chi(k)$ 에서 k 대신 k^2 , k^3 을 주로 쓴다.

$\chi(k)$ 의 진동수가 달라지는 것은 다른 이웃 원자를 갖기 때문인데, 이는 아래와 같은 EXAFS equation에 따라 모델링 되고 설명될 수 있다.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k) f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2r_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

여기서, $f(k)$ 와 $\delta(k)$ 는 중심 원자의 이웃 원자들의 산란 특성을 나타내며, N 은 이웃 원자의 수(coordination number), R 은 이웃 원자와

의 거리, S_0^2 은 중심 원자의 shake-up and shake-off effect를 보정하기 위한 증폭 상수, λ 는 inelastic electron mean free path, σ^2 은 이웃 원자와의 거리의 무질서도를 가늠하는 Debye Waller factor이다. 이 EXAFS equation은 r-space 함수로 Fourier transform을 통해 변환할 수 있으며, Fourier transform된 그래프의 peak을 통하여 이웃 원자와의 거리(r)를 계산 할 수 있다.

이 때 정확한 이웃 원자와의 거리와 배위수를 추출하기 위해서는 $f(k)$ 와 $\delta(k)$ 의 정확한 값을 알아야 하며, 특히 정확한 산란 세기와 phase-shift가 요구되는데, 이는 EXAFS 분야에서 여전히 중요한 문제이며 논란거리이다. FEFF 등의 프로그램을 통하여 계산된 값 역시 마찬가지로, 다수의 실험을 통하여 비교한 결과 실제 실험을 통하여 얻은 값과 거의 유사하거나 더욱 정확한 값을 보이기도 했다. 참고로, 계산된 값들은 첫 번째 shell에만 국한되는 것이 아니라 광전자의 multiple scattering까지도 감안한다. 따라서, 이론값의 scattering factor가 얻어지면, EXAFS equation에 대입하여 구조적 변수들을 추출하는 데 이용할 수 있다. 이 fitting 과정을 통하여 최종적으로 N , R , σ^2 를 구하여 시료의 무질서도를 비교할 수 있다. 본 연구에서는 EXAFS의 plot과 분석에 *ATHENA*, *ARTEMIS*, *WebATOMS*, *FEFF* 등의 상용 프로그램을 이용하고자 하였다.

1.2 비정질 합금에 대한 XAFS 연구

재료의 구조적 정보를 얻는 데 효과적인 분석 방법인 EXAFS는 무질서한 원자 배열 때문에 구조 분석에 어려움을 겪는 비정질의 구조를 파악하는 데 유용하게 사용될 수 있다. 특히 특정 원소를 중심으로 주변

구조를 파악할 수 있다는 강점 때문에, 주로 다성분계 시스템을 가지게 되는 비정질 합금의 연구에서도 주목받고 있다. 비정질 합금에 관한 연구에서 XAFS는 비정질 합금의 특정 원소 주변의 국지적 원자 구조를 파악하거나[42], 비정질 기지 내에 존재하는 준결정 단거리/중거리 주기성을 규명하는 데 사용되고 있다[43, 44]. 나아가, 단순히 구조를 파악하는 데 그치지 않고 비정질 형성능(GFA)과 원자 충전도 및 구조 간의 상관관계를 규명하는 데에도 중요한 역할을 하고 있다[45, 46].

2. PAS 분석

양전자 소멸 분광분석(positron annihilation spectroscopy, PAS)은 응집된 물질의 미세구조를 분석하는 데 있어서 유용한 분석법으로 각광받고 있다. 특히 Fig. 2.10.에 나타난 것처럼, PAS는 시료 내에 존재하는 원자 및 분자 수준($1 \sim 20 \text{ \AA}$)의 free volume의 크기 및 100만분의 1 함량 결정에 실제적으로 이용될 수 있는 유일한 분석 방법으로 여겨지고 있다. 따라서 기존에는 초미세 구조에 대한 정밀 분석이 가능하다는 특성에 기초해서 물리학, 화학 등의 기초학문분야에서 주로 이용되어 왔으나[47], 최근에는 비정질 합금을 비롯한 금속 등의 많은 재료과학 분야에서도 PAS를 이용한 연구들이 상당수 보고되고 있다.

2.1. PAS의 원리

양전자(positron: e^+)는 전자(e^-)의 반입자(antiparticle)로서, 질량과 전하의 크기는 같고 부호는 반대이며, 방사성 동위 원소의 베타 플러스(β^+) 붕괴 반응에 의해 발생한다.

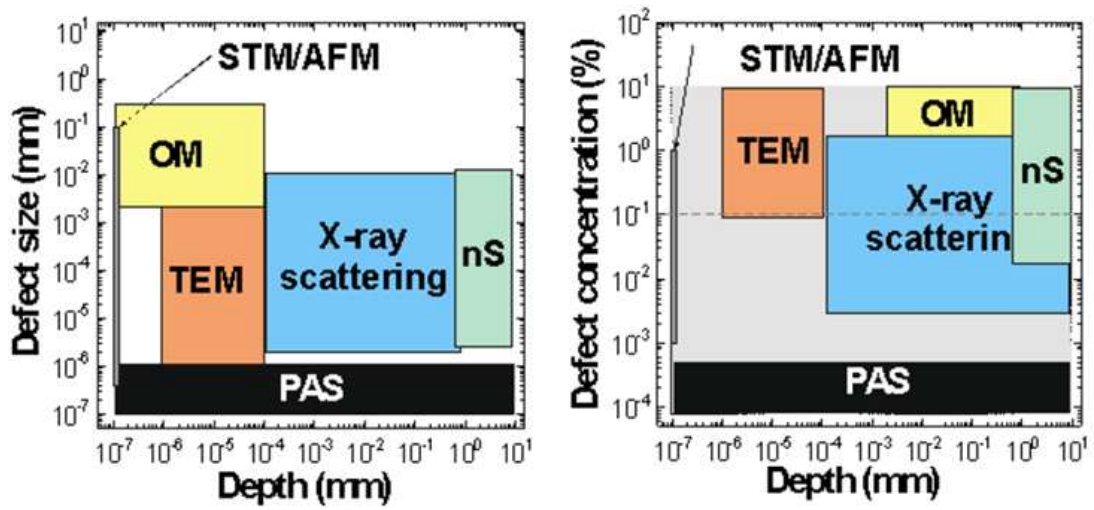
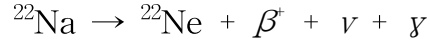
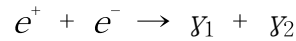


Fig. 2.10. Detectable range of various observation techniques depending on defect size, concentration, and depth.

일반적으로 널리 사용되는 방사성 붕괴 원소인 ^{22}Na 의 붕괴반응은 다음과 같다.



양전자 발생 시 동반되는 이러한 반응을 활용하면 1.27 MeV의 감마선을 통해 양전자의 생성 시간을 예측하여 소멸 시간의 계산에 이용할 수 있다. 또한 위와 같이 발생한 높은 에너지 상태의 양전자는 시료 내에 주입되어 물질 내부에 존재하는 전자를 여기시켜 양이온과 잉여 전자를 발생시키며 운동에너지를 잃는 열화 과정(thermalization)을 겪게 된다. 따라서 최종적으로 감마선을 방출하며 다음과 같은 소멸 현상을 일으킨다.



이러한 양전자와 전자의 소멸 과정에서 성립되는 에너지와 운동량 보존 법칙을 활용하여 고체 시료 내부의 결함을 감지하는 데 이용할 수 있으며[48], 미세 결함의 특성 분석을 위하여 수행되는 대표적인 측정 방식에는 PALS(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, 양전자 소멸 수명 측정)와 CDBS(Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy, 도플러 퍼짐 동시 측정)가 제시되었다.

PALS의 경우, 재료 내부에 입사된 양전자가 주변의 잉여 전자와 상호작용하여 소멸되기까지의 수명을 측정하여 내부 결함의 크기 또는 농도를 알 수 있다. 부연하면, 상대적으로 결함 또는 open volume이 많은 재료일 경우, 밀도가 높은 기지보다 원자가전자의 분율이 높아 양전자가 소멸할 수 있는 가능성이 더 높아진다. 따라서 PALS 측정을 통해 양전자의 수명이 짧게 측정될수록 재료 내부에 더 큰 open volume이 존재하거나 그 농도가 높음을 확인할 수 있다. 부연하면, 양전자와 전자의 상호작용으로 양전자-전자 결합 상태의 포지트로늄(positronium: Ps)

을 형성하게 되는데, 이 Ps는 양전자와 전자의 스핀 방향이 동일할 경우 o-Ps(ortho-positronium), 반대일 경우 p-Ps(para-positronium)로 구분할 수 있다. 특히, 이들 중 상대적으로 수명이 긴 o-Ps은 전자밀도가 낮은 open volume 영역으로 이동하여, 주변의 전자와 상호 작용한 후 소멸하며 o-Ps의 수명을 분석하여 open volume의 크기 및 분포 농도를 측정할 수 있다.

CDBS는 원자의 core electron과 valence electron이 원자핵과의 결합력이 다른 것을 이용하여, 양전자와 소멸 반응을 일으키는 과정에서 감지되는 전자의 운동량이 서로 다르므로 해당 재료에서 양전자가 둘 중 어떤 전자와 반응을 우선적으로 일으키는지를 알아보는 분석법이다. 따라서, 측정하고자 하는 재료에서 나타나는 국소 운동량 분포(local momentum distribution)와 에너지 스펙트럼을 분석함으로써, 재료 내의 open volume과 구성 원소 성분에 관한 정보를 얻을 수 있다. CDBS의 정량적인 평가 방법으로 S 및 W parameter가 이용되는데, 각각 상대적으로 운동량이 작은 valence electron과 운동량이 큰 core electron과 소멸 반응을 일으킨 양전자의 분율을 나타낸다[49]. 즉, S와 W parameter는 한 시편에서 서로 반대 경향을 나타내며, 상대적으로 더 전자 밀도가 낮은 open volume 영역일수록 양전자가 valence electron과 상호작용할 가능성이 높으므로, S parameter가 크면 결함의 크기나 농도가 크다고 볼 수 있다. parameter들은 보통 W vs. S curve 로 나타내는데[50], 이 비율의 대조를 통하여 재료 간 상대적인 open volume의 크기 및 농도 비교가 가능하다.

2.2. 비정질 합금에 대한 PAS 연구

비정질 합금의 변형은 앞에서 설명한 바와 같이 합금 내부의 자유 부피가 합쳐지는 확장 현상을 통해 형성되는 전단띠의 형태로 일어난다. 하지만, 전단띠 뿐만 아니라 free volume의 크기는 nanovoid와 유사하기 때문에 HR-TEM 등의 고배율 구조 분석 장비로만 관찰되는 수준이다 [51-54]. 또한, 비정질 합금의 excess free volume은 결정성 합금의 nanovoid보다 열역학적으로 불안정하기 때문에, 전단띠 내에서도 결합이 일어나곤 해서 불균일 변형 도중 이러한 free volume의 움직임을 양적으로 포착한다는 것은 매우 어렵다. 하지만, 비정질 합금의 경우 PAS 분석을 통한 free volume에 대한 연구 결과들이 몇몇 보고되었다. 부연하면, Pd 계 비정질 합금을 cold rolling을 통하여 변형시키거나 열처리하여, 물리적 변형에 의한 구조 변화가 양전자 수명에 어떤 영향을 미치는지 비교하는 연구로부터 시작되어[55], 비정질 합금의 상온 취성에 대한 구조 분석[56], 그리고 비교적 최근의 벌크 비정질 합금내 free volume을 detect하려는 시도들까지[57-59] PAS 분석은 무질서한 원자 배열을 가진 비정질 합금의 구조 분석에 다양하게 활용되고 있다. 특히, PAS 분석은 원자/나노 단위의 초미세 구조를 민감하게 측정할 수 있다는 장점뿐만 아니라, 직접 관찰하거나 정량화가 어려운 free volume을 수치화할 수 있다는 점에서 비정질 합금의 free volume과 관련된 연구에서 주도적인 역할을 할 수 있는 구조분석법이라고 사료된다.

제 3 장 실험방법

제 1 절 시편의 제작

1. 모합금의 제조

본 연구에서는 Zr-Cu-Al 삼원계 합금에서 공정(Eutectic, $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$), 아공정(Hypoeutectic, $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$) 두 가지 조성의 모합금을 얻기 위하여 지르코늄(Zr, 순도 99.99%) 구리(Cu, 순도 99.999%), 알루미늄(Al, 순도 99.999%) 원소들을 고순도 아르곤(99.999%) 가스 분위기 하에서 ARC 용해 하였다. 또한 ARC 용해 중에 합금 성분의 편석을 없애기 위하여 시료를 반전시키면서 3회 반복하여 용해하였다. 이하 내용에서는 편의상 두 시편을 eutectic/hypoeutectic 조성으로 명명하였다.

2. 급냉 응고법을 이용한 시편의 제조

ARC 용해를 통해 준비된 모합금을 기존의 알려진 대표적인 급냉 응고장치인 melt spinning 장치(cooling rate: $10^5 \sim 10^6$ K/s)를 이용하여 리본 형태의 시편으로 제조하였다. 이를 위하여 먼저 제조된 모합금을 석영관에 장입한 후 chamber의 진공도를 10^{-6} Torr 정도로 한 후에 약 7~9 kPa의 아르곤 분위기 하에서 고주파 유도 가열을 이용하여 용해하였다. 이 때 용탕은 표면 장력에 의하여 석영관 내에 유지되고 있다가 모합금이 완전히 용해된 후, 석영관과의 반응이 일어나기 전에 석영

관을 급속히 강하함과 동시에 약 50 kPa의 아르곤 가스를 가함으로써 용탕을 약 40 %로 회전하는 구리 wheel 표면에 분사하여 두께가 약 40 μm , 폭이 약 3 mm인 리본 시편을 제조하였다. 리본 시편의 표면 및 양 가장자리는 연마하여 edge의 pre-crack effect를 최소화하였으며, 70 mm로 균일하게 잘라서 굽힘 및 굽힘 피로 실험을 행하였다.

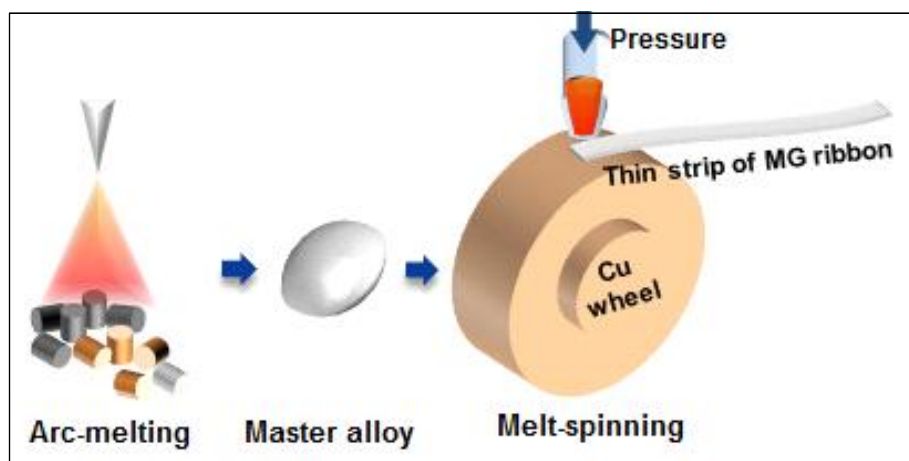


Fig. 3.1. Process of sample preparation.

제 2 절 굽힘 및 굽힘 피로 실험

리본 시편의 국지적인 부분에 효과적으로 전단띠를 형성시킬 수 있는 응력 조건을 주기 위하여 U자 형태로 굽히는 방식을 선택하였다. Fig. 3.2. (a)의 장비에 리본 시편의 양 끝을 구리 동판과 나사를 이용하여 고정 및 접지를 시키고, 시편이 고정된 두 plate 간의 거리를 조절하는 방식으로 시편에 가해지는 변형률을 다르게 할 수 있다. 이 때 곡선을 이루는 부분은 완전한 반원을 그린다고 가정하면, 해당 부분에 가해지는 변형률은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\epsilon = \frac{t}{d-t}$$

위의 식에서 ϵ 는 변형률(strain), t 는 시편의 두께(40 μm 로 고정), d 는 두 plate 간의 거리이며, 거리를 조절함에 따라서 변형률은 Fig. 3.2. (c)와 같이 변한다. 위와 같은 방법으로 다양한 두께의 시편에 대한 변형률을 계산할 수 있다.

먼저, 굽힘 실험 동안의 실시간 저항 변화는 초기 변형률 1.0 %부터 최종 변형률 5.0 %까지 변형률이 0.1 %씩 증가하도록 plate 간의 거리를 점차 줄이면서, 각 변형률에서 1초 간격으로 30 번씩 저항을 기록하는 방식으로 측정하였다. 접촉부가 움직이게 되면 저항값에 큰 차이가 생기게 되므로, 하나의 시편은 장비에서 제거하지 않은 채로 저항만 측정하였고 다른 시편의 표면에서 전단띠의 형성을 광학 현미경으로 관찰하였다.

그리고 굽힘 피로 실험의 경우, 고정된 변형률 하에서 시편이 고정된 plate 중 아래쪽의 plate가 앞뒤로 움직이는 형태로 장비가 구동하게 된다. Fig. 3.3.을 참고하면, plate가 움직이며 리본 시편에 변형률이

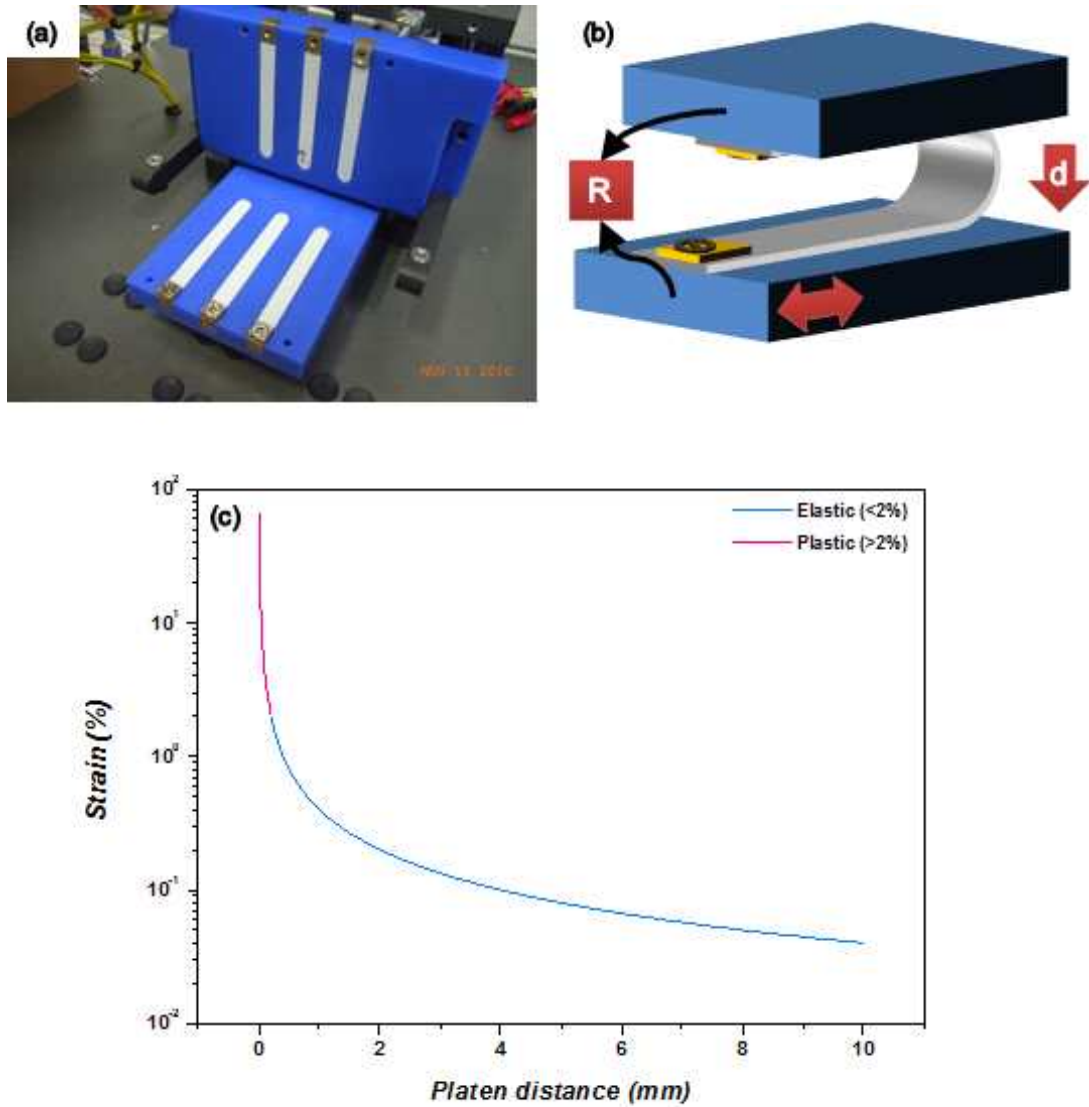


Fig. 3.2. (a) Bending fatigue test machine (b) Schematic diagram of test machine (c) Strain calculation (ribbon thickness = $40 \mu\text{m}$)

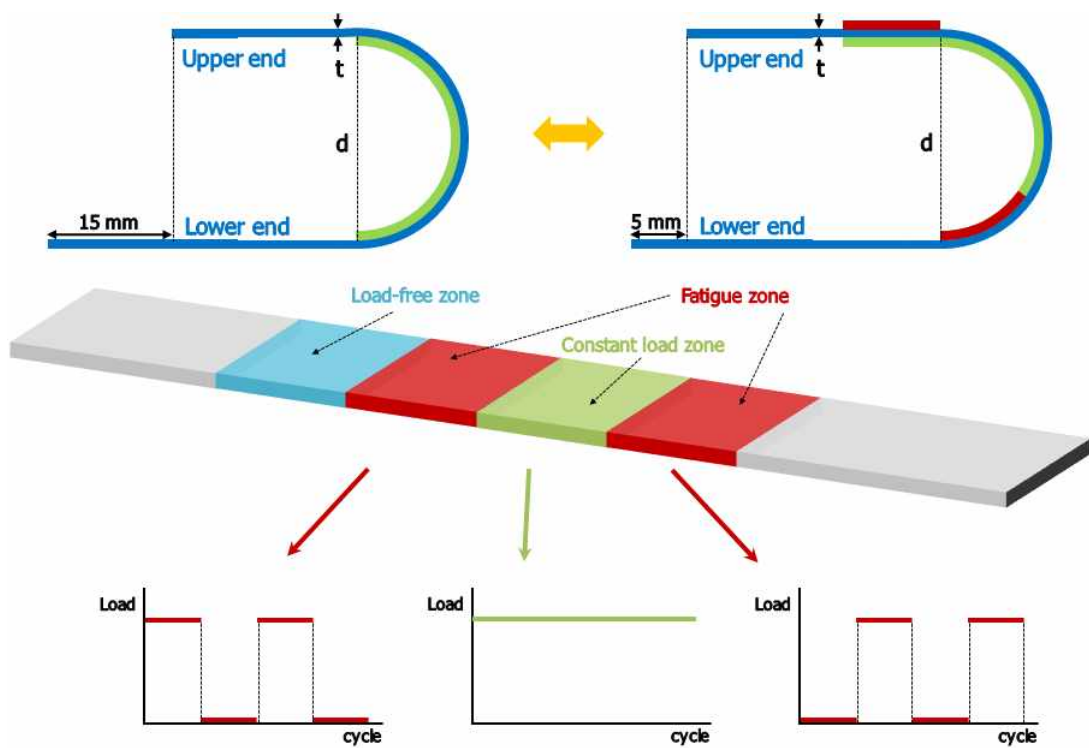


Fig. 3.3. Fatigue zone, constant load zone, load-free zone existing in bending fatigue ribbon sample.

가해지는 굽힘부의 위치가 이동하게 되고, 자연스럽게 응력이 가해졌다가 풀리는 부분이 생성된다. 이 부분을 피로 현상이 일어나는 fatigue zone이라고 부른다. 또한 변형률을 조절하는 것에 따라 항복 이하의 응력이 항상 걸려 있는 부분 역시 생성될 수 있는데 이 부분은 constant load zone으로 명명한다. 이 부분들을 제외한 부분에는 피로 cycle 동안 응력이 전혀 걸리지 않으므로 load free zone으로 구분할 수 있다. 이와 같이 굽힘 피로 실험 후 리본 시편은 fatigue zone, constant load zone, load free zone의 3 개의 응력조건에 노출된 영역으로 구분될 수 있다.

제 3 절 피로 후 시편의 4-probe 저항 측정

실시간 저항 측정 외에도, 피로가 일어난 후에 시편에 남아 있는 잔류 변형을 측정하기 위한 방안으로 4-probe method를 통하여 면저항의 변화를 관찰하였다. 본 실험을 위해서는 fatigue zone, constant load zone, load-free zone이 뚜렷이 구분되어야 하고, 각 구간의 길이가 충분히 확보되어야 하기 때문에 PI(polyimide, Kapton, 두께 140 μm) 기판을 시편에 부착시켜 인위적으로 시편의 두께를 늘렸다. 이는 구간 확보뿐만 아니라, 시편의 두께보다 더 두꺼운 substrate를 이용하여 bending axis를 이동시켜 시편에 작용하는 인장 / 압축 응력을 분리할 수 있는 효과 역시 부여할 수 있다.

측정을 위한 시편은 eutectic / Hypoeutectic 두 가지 구성에 대하여 인장 응력 하에서는 20,000, 40,000 cycle, 압축 응력 하에서는 20,000, 40,000, 80,000, 120,000 cycle의 피로가 진행된 상태로 준비되었다. 모든 시편은 리본 시편과 PI 기판을 합친 두께에 대하여 2 %의 변형률이 걸린 조건으로 피로 실험을 진행하였고, 이 경우 Fig. 3.4.에 나타난 것과 같이 리본 시편은 각각 5 mm, 6 mm 길이의 fatigue zone과 constant load zone을 갖게 된다.

4-probe method에 사용된 장비는 창민(주)사의 FPP-5000 모델로 시편의 면저항을 측정할 수 있으며 pin 간의 간격은 1 mm로 동일하다. 리본 시편의 길이는 70 mm로, 시작점을 원점으로 잡고 길이 방향으로 1 mm 씩 옮겨가면서 해당 영역의 면저항을 측정한 후 시편의 dimension을 고려하여 비저항으로 환산하였다.

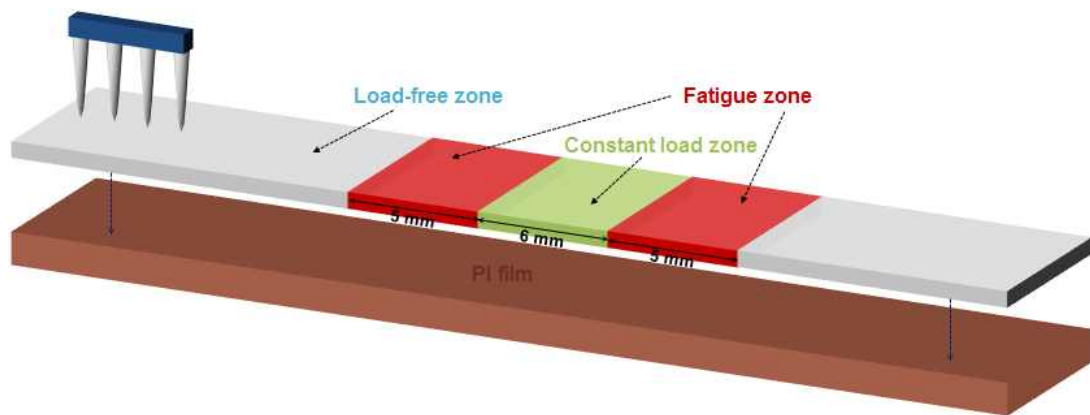


Fig. 3.4. 4-probe method for sheet resistance measurement.

제 4 절 EXAFS 측정 및 분석

위의 4 probe 저항 측정을 통해 관찰할 수 있었던 전기 저항의 변화를 내부 결함 (전단띠 혹은 microcrack)의 영향으로 예상했으나, FE-SEM을 이용한 파단 이전의 리본 시편 표면관찰에서는 어떤 형태의 결함도 발견할 수 없었다. 그러나 측정된 저항 변화가 내부 미세구조의 변화로 인한 결과라고 판단하여, 어떤 구조적 변화가 있었는지를 보다 정밀하게 측정하기 위하여 포항방사광 가속기의 7D XAFS beamline (Fig. 3.5. (a))을 이용하여 원자단위 구조변화에 관한 분석을 행하였다.

XAFS 분석을 위하여 인장/압축 피로 실험을 행한 리본 시편을 각각 5 mm 길이의 fatigue zone과 constant load zone, load free zone 으로 나누어 준비하였다. 포항방사광가속기 7D XAFS beamline의 beam size는 slit을 통하여 조절할 수 있으며, 본 실험에서는 4 mm (horizontal) x 1 mm (vertical) 의 slit size로 리본 시편에 대한 XAFS 측정을 수행하였다. 샘플은 Fig. 3.5. (b)와 같이 리본 샘플의 측정하고자 하는 구간을 slit에 맞게 3M tape 또는 teflon tape으로 고정하였다. XAFS 분석을 통하여 Zr-Cu-Al 3원계 합금에서 특정 원소를 중심으로 하는 결함 관계를 살펴 볼 수 있는데, Al의 경우 흡수 에너지가 너무 낮아 측정이 불가능하기 때문에 Zr *K*-edge와 Cu *K*-edge 두 가지 원소에 대한 결함 관계를 살펴보았다. 특히 본 연구조성에서는 Zr 원소가 차지하는 비율이 가장 높기 때문에, Zr *K*-edge에 대한 결과 위주로 해석하고자 하였다. 이를 위해 각각 다른 피로 cycle을 겪은 리본 시편을 준비하여 (인장 20,000/40,000, 압축 20,000/40,000/80,000/120,000) 피로 진행 정도에 따른 Zr 원자 주변의 이웃 원자 거리 및 결함의 변화 경향성을 고찰하였다.

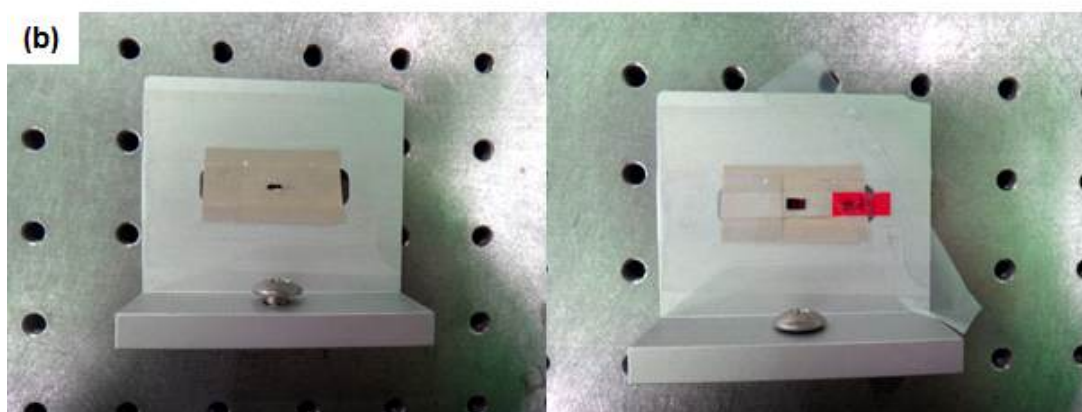


Fig. 3.5. (a) PAL 7D XAFS beamline (b) Sample attachment

제 4 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 전단띠 형성에 따른 전기 저항 증가

본 연구에서는 비정질 합금 리본 시편에 굽힘 응력을 가하여 소성 변형의 결과인 전단띠를 인위적으로 형성시켰을 때, 전체 시편의 전기 저항이 전단띠의 밀도가 증가함에 따라서 거의 선형적인 관계를 유지하며 함께 증가하는 것을 관찰하였다. 이러한 경향은 eutectic 조성과 hypoeutectic 조성 모두에서 나타난다.

일반적으로 비정질의 탄성 변형 한계로 알려져 있는 변형률 2.0%가 지나면서 시편의 굽힘부에 전단띠가 생성되기 시작하고, 굽힘 변형률이 증가할수록 처음 생성된 영역 주위로 전단띠의 밀도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 변형률이 증가하면서 굽힘 응력을 받는 영역의 넓이는 점차 감소하며 응력이 집중되고, 최종적으로는 bending axis 주변에 많은 전단띠가 모여 main crack으로 발전하게 된다. Fig. 4.1의 (a), (b)에서 확인할 수 있듯이 리본 시편 표면에 전단띠가 형성되기 시작하면서 전기 저항이 선형적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 4.2의 (a)와 (b)는 각 조성에서 전단띠의 개수와 비저항의 증가 간 관계를 나타낸 것으로, 전반적으로 선형 비례 관계를 보인다. 그림에서 알 수 있듯이 eutectic 조성의 경우는 약 $1.06 \times 10^{-10} \Omega \cdot m$, hypoeutectic 조성의 경우는 약 $4.09 \times 10^{-11} \Omega \cdot m$ 의 기울기를 가지는데 이는 하나의 전단띠가 생성될 때 비저항의 증가에 기여하는 값으로 볼 수 있다. 즉 eutectic 조성에서 free volume이 모여 확장된 영역이 하나

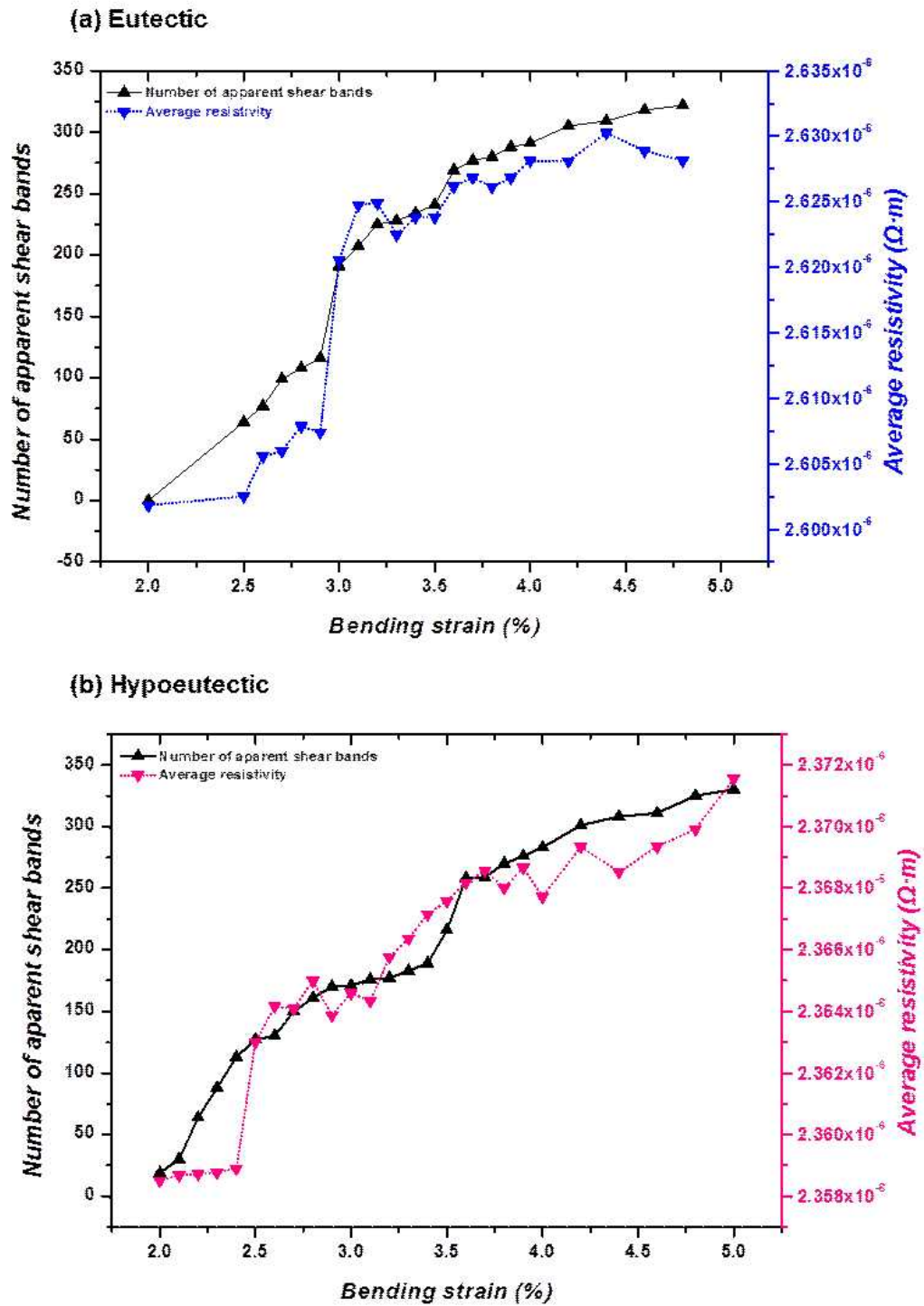


Fig. 4.1. Number of shear bands and average electrical resistance change as the strain increases. (a) Eutectic composition (b) Hypoeutectic composition

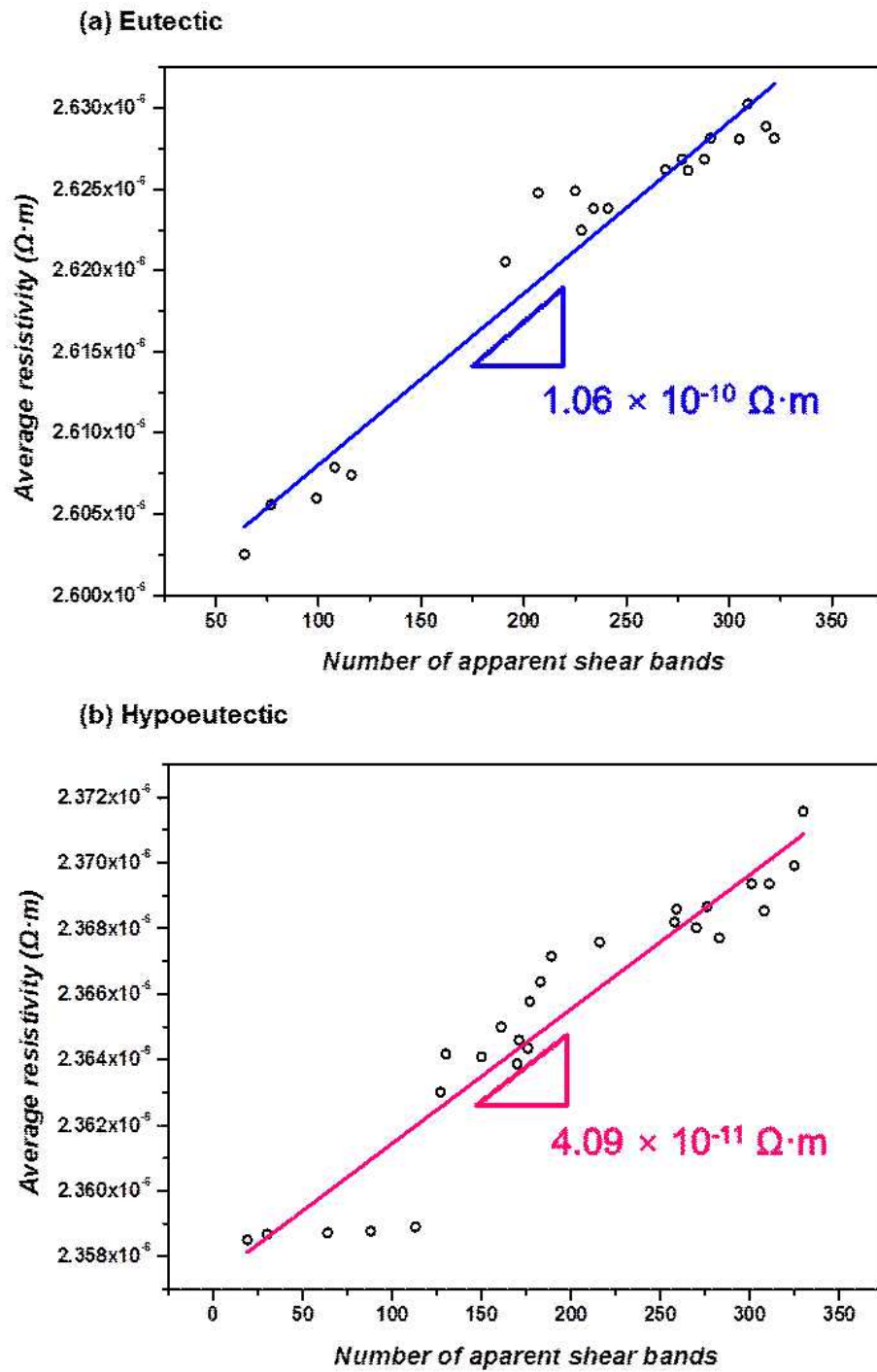


Fig. 4.2. Electrical resistivity changes as the number of the shear bands increases. (a) Eutectic composition (b) Hypoeutectic composition

의 전단띠를 이룰 때, hypoeutectic 조성보다 저항 변화에 더 크게 기여할 수 있다. 이것은 조성의 차이에 따른 비정질의 fragility 측면에서 해석해 볼 수 있는데, 녹는점이 더 낮은 액상에서 형성된 eutectic 조성의 비정질 합금(상대적으로 우수한 비정질 형성능을 나타냄)이 밀도가 더 높은 초기 구조를 갖고 있고, 따라서 같은 굽힘 응력에 대해서도 확장(dilatation) 효과가 더 크게 나타날 수 있다. 이로 인해 같은 응력 하에서 eutectic 조성에서 상대적으로 적은 수의 전단띠가 더 큰 free volume의 변화를 유발하며 생성되어 전체 시편의 전기 저항의 증가에 기여하는 전단띠의 역할을 더 증대시켜 주는 것으로 사료된다.

본 측정을 통하여 비정질의 소성변형으로 생성된 전단띠의 개수와 전기 저항의 변화 간에는 선형적인 관계가 성립함을 알 수 있었다. 이를 통하여 전단띠의 생성이 결정질 금속의 결함처럼 시편의 전기 저항 증가에 기여한다는 것을 규명하였으며, 이를 통해 전기 저항의 변화를 측정하여 비정질 합금 시편의 변형 정도 및 전단띠 형성을 감지하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

제 2 절 굽힘 피로 실험 (bending fatigue test)

본 연구에서는 eutectic 조성과 hypoeutectic 조성의 비정질 리본에 대해 굽힘 피로 시험을 비정질 항복 한계 ($\sim 2\%$) 이하의 다양한 변형률 조건에서 수행하여, 응력/변형-수명 곡선을 도시하고 피로 진행에 따른 저항의 실시간 변화 양상을 측정하였다.

1. 응력-수명 곡선: 조성에 따른 피로 특성 비교

Fig. 4.3.은 eutectic 조성과 hypoeutectic 조성의 변형에 따른 피로 수명 관계를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시편에 가해지는 변형률이 감소할수록 피로 수명은 지수적인 감소 관계를 가지며 길어지는 것을 알 수 있다. 피로 거동 차이를 살펴보면, hypoeutectic 조성의 수명 곡선이 상대적으로 왼쪽 아래로 치우친 것을 볼 수 있다. 이는 결국 같은 응력 조건에서 더 짧은 수명을 갖는다는 의미이므로, 단순히 피로 수명 관점에서 볼 때는 eutectic 조성이 hypoeutectic 조성에 비하여 더 우수한 피로 특성을 갖는다고 할 수 있다.

조성의 차이가 피로 특성의 차이를 나타내는 이유를 미세구조적 측면에서 고찰해 보면, 상대적으로 액상 안정성이 높고 우수한 비정질 형성능을 가지는 eutectic 조성은 hypoeutectic 조성보다 상대적으로 더 조밀한 원자구조를 가진다. 이는 결국 비정질 합금의 형성 시 포함하게 되는 initial free volume이 더 적다는 의미이고, 비정질 합금의 변형 시 동반되는 free volume의 확장(dilatation)으로 인하여 형성되는 excess free volume을 수용할 수 있는 완충 정도가 더 크다고 볼 수 있다.

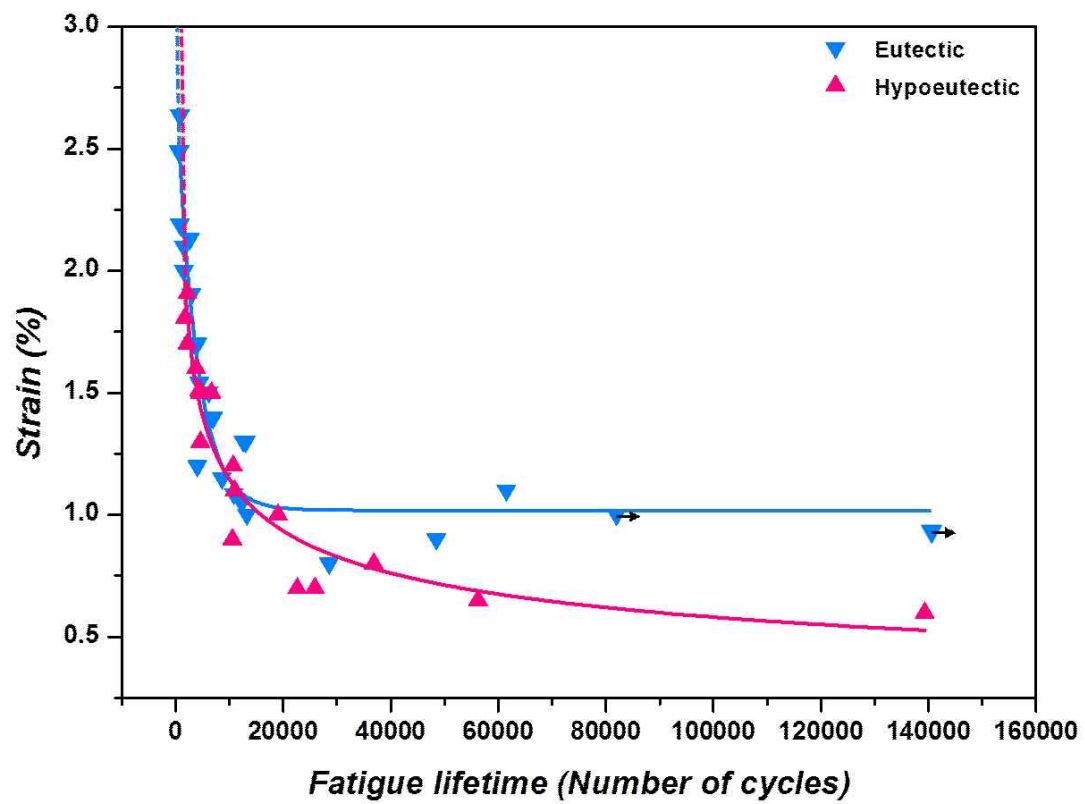


Fig. 4.3. Strain-lifetime curves for eutectic and hypoeutectic composition.

따라서 피로 변형에 대한 저항성이 크다고 할 수 있고, 피로 변형 이후에 hypoeutectic 조성보다 상대적으로 더 많은 excess free volume을 포함하게 되어 이는 곧 전기 저항의 변화 역시 더 크게 나타나도록 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Eutectic 조성의 경우, 1.1 %의 변형률 하에서 피로 실험을 진행하였을 경우 10^6 cycle이 지나도 시편의 파단이 일어나지 않는 것이 관찰되는데, 시편의 파단이 일어나지 않고 계속 시편이 유지되는 상태의 특정 응력 또는 변형률 상태를 피로 한계라고 부른다[22]. 피로 한계 구간에서는 수명 곡선이 직선 형태로 나타나며, 한계 변형률 이하에서는 피로 현상이 일어나지 않는다. 피로 한계를 갖는 일반 결정성 합금은 steel 혹은 Ti 합금 등이 알려져 있으며, 본 연구의 Eutectic 조성의 경우에는 지수 함수를 외삽한 결과 약 1.0184 %의 피로 한계 (300-M Steel과 유사)를 갖는 것으로 예상된다.

반면 hypoeutectic 조성의 경우에는 0.8 %의 변형률에서도 최종 파단이 일어나며, 수명 곡선을 연장하면 대략적으로 0.5269 %의 변형률에 접근한다. Hypoeutectic 조성의 피로 곡선은 기존 Al 혹은 Mg 합금의 경우처럼 피로 한계를 나타내는 직선 구간을 갖지 않으나, 변형률의 감소에 따라 피로 수명이 증가하는 경향을 나타냈다.

본 실험에서는 변형률에 대한 피로 수명을 측정하였는데, 이를 기존 재료들의 피로 특성과 비교하기 위하여 응력-수명 곡선으로 변환하는 과정이 필요하였다. 일반적으로 피로 현상은 low cycle 구간에서는 소성 변형 요소가 지배적으로 작용하고, high cycle 구간에서는 탄성 변형 요소가 지배적으로 작용하게 되며, 두 구간을 설명하는 관계식은 각각 Basquin's relationship과 Coffin-manson relationship으로[22] 각 구간에서 해당하는 관계식은 아래와 같다.

$$\frac{\Delta \epsilon_e}{2} = \frac{\sigma_a}{E} = \left(\frac{\sigma_f'}{E} \right) \times (2N_f)^b \quad (\text{Basquin's relationship for high cycle fatigue})$$

$$\frac{\Delta \epsilon_p}{2} = \frac{\sigma_a}{E} = \epsilon_f' (2N_f)^c \quad (\text{Manson-Coffin relationship for low cycle fatigue})$$

위 두식을 이용하여 Fig. 4.4와 같이 fitting 하면 Basquin's constant/fatigue strength exponent, b 와 Coffin-manson constant/ductility exponent, c 를 얻을 수 있다. 단, 본 연구의 hypoeutectic 조성의 경우 2% 이상의 변형률에 대하여는 실험이 시작되자마자 파단이 일어나 피로 실험이 수행되지 않아, Basquin's relationship만을 적용하였다. 구해진 fitting parameter와 Coffin-manson equation, Basquin's equation을 이용하면 Fig. 4.5와 같은 Wöhler curve (S-N curve)를 구성할 수 있다. Fig. 4.5에서 알 수 있는 바와 같이 변형률-수명 curve와 마찬가지로, 응력-수명 curve에서도 hypoeutectic 조성이 eutectic 조성보다 왼쪽 아래로 치우쳐져 있는 것을 확인할 수 있다. 본 연구의 결과를 기존 피로 실험을 통한 S-N curve[60]와 비교해보면, Zr-Cu-Al 3원계 합금의 eutectic 및 hypoeutectic 조성 비정질 합금 리본의 피로 특성은 수명이나 피로 한계 측면에서 결정성 합금 또는 다른 조성의 비정질 합금과 비교했을 때에도 비교적 우수한 피로 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

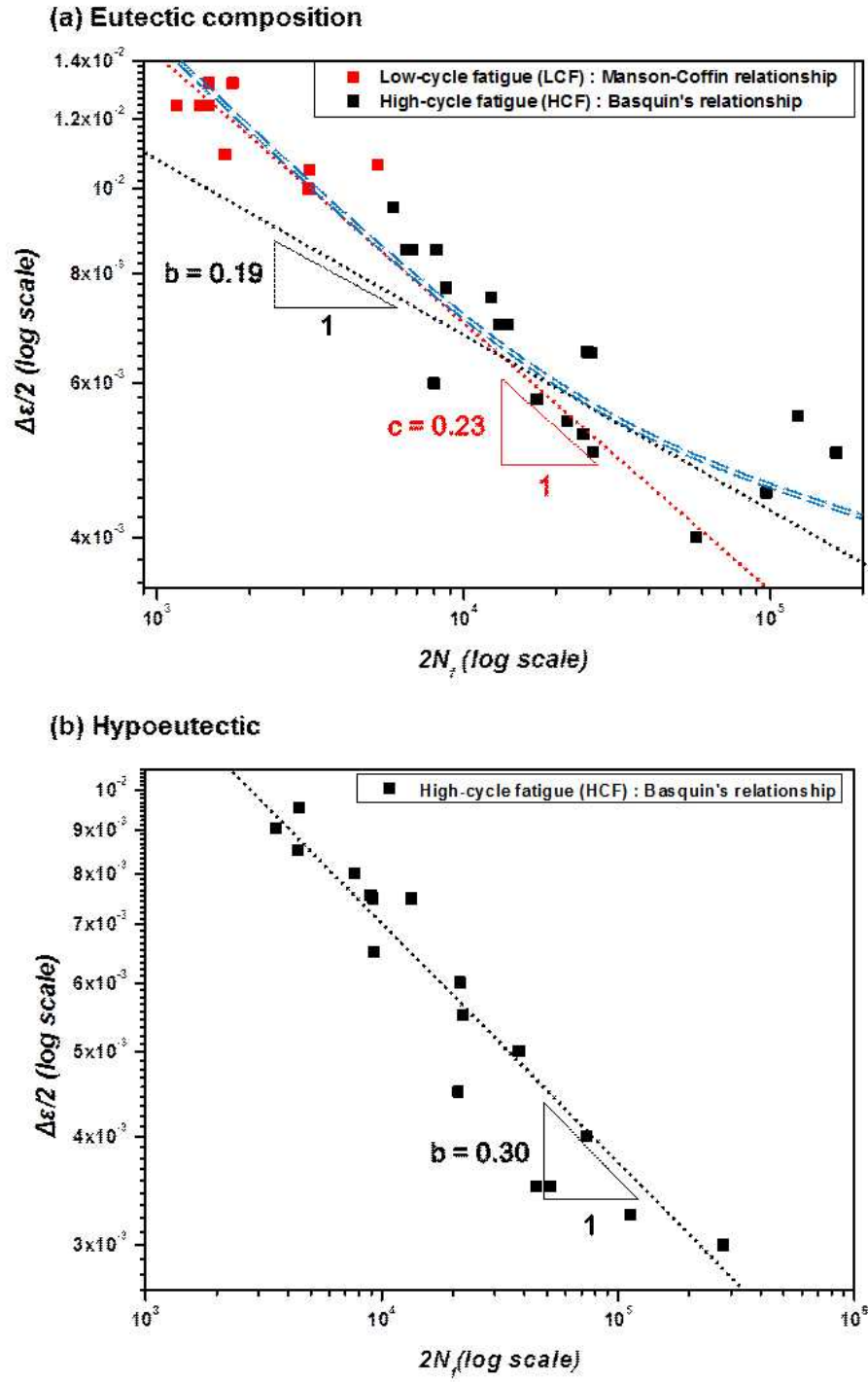


Fig. 4.4. log-log plot for Manson-Coffin relationship and Basquin's relationship. (a) Eutectic composition (b) Hypoeutectic composition

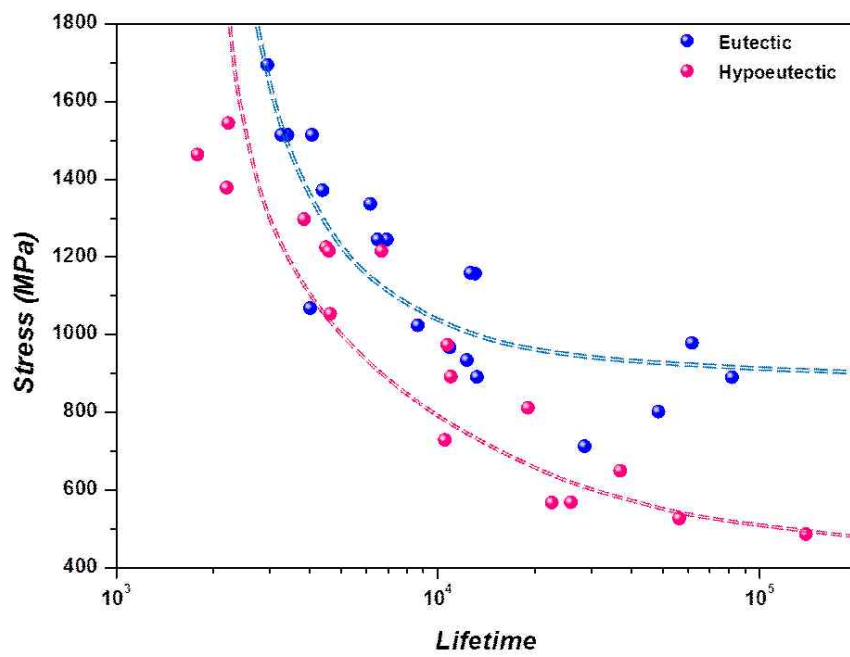
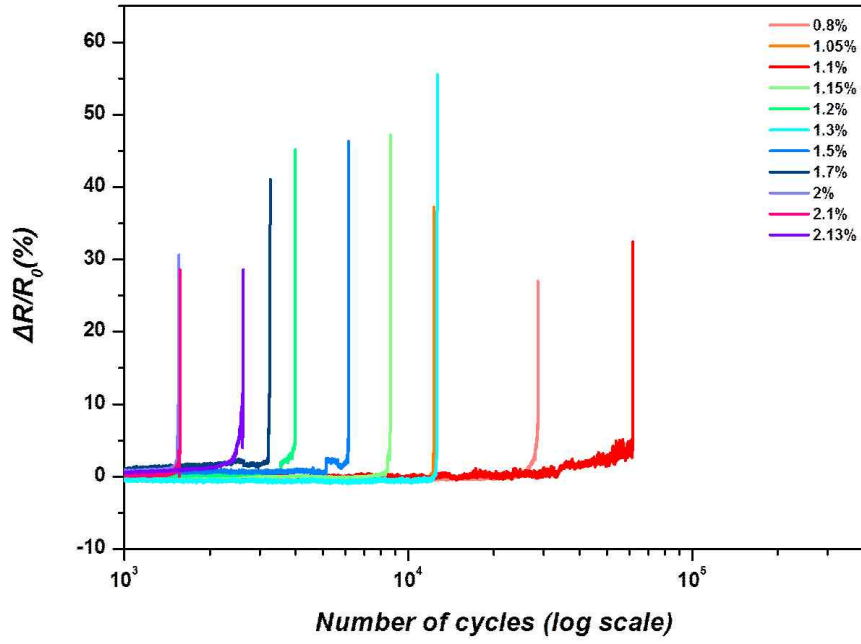


Fig. 4.5. Fatigue strength and S-N (Wöhler) curves for eutectic composition and hypoeutectic composition.

2. 피로 진행에 따른 전기 저항의 단계적 변화

Fig. 4.6은 각 조성에서 다양한 변형률 조건의 피로 실험 동안 전기 저항의 변화를 실시간으로 측정한 그래프이다. 여기서, 저항의 변화는 $\Delta R/R_0$ (%)로 나타내었으며, 이 분율의 변화는 비저항의 분율 변화 $\Delta \rho/\rho_0$ (%)와도 일치하는 값이다[32]. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 변형률 조건과 무관하게 저항 변화는 대체로 유사한 경향을 나타내며, 피로 과정 동안 실시간으로 저항을 측정한 결과 저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 저항의 증가 경향은 굽힘 실험에서 나타났던 선형적인 증가 경향과는 달리 지수적인 증가 경향을 보인다. 이 같은 차이는 굽힘 실험에서는 표면에 드러난 전단띠가 전기 저항 변화에 미치는 영향만이 고려하였고, 피로 거동에서는 표면에 드러난 전단띠뿐만 아니라 저항 변화에 다른 영향을 줄 수 있는 변형 요소가 포함되어 점을 고려해 볼 수 있다. 그러나 보다 직접적인 원인은, 굽힘 피로 실험에서는 변형률이 고정되어 있어 반복 응력이 걸리며 피로를 겪는 재료의 영역(fatigue zone)이 일정하나, 굽힘 실험에서는 변형률을 달리 하며 저항을 측정한 것이기 때문에 변형이 일어나는 영역 자체가 달라진다. 변형률이 증가할수록, 즉 굽힘의 정도가 심해질수록 굽힘 응력은 bending axis 주변으로 점점 집중되기 때문에 전단띠가 형성될 수 있는 물리적 공간이 줄어들는다. 따라서 저항의 증가가 지수적으로 증가하지 못하고 증가하는 정도가 줄어들며 선형적으로 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한, 굽힘 실험 결과시 측정된 전단띠의 갯수는 시편의 표면에서만 관찰 가능한 것으로 시편 내부에서 생성된 국부적 전단띠나 확장된 free volume의 영향까지 모두 포괄하지는 못한 측정 결과로 보는 것이 적합하다.

(a) Eutectic



(b) Hypoeutectic

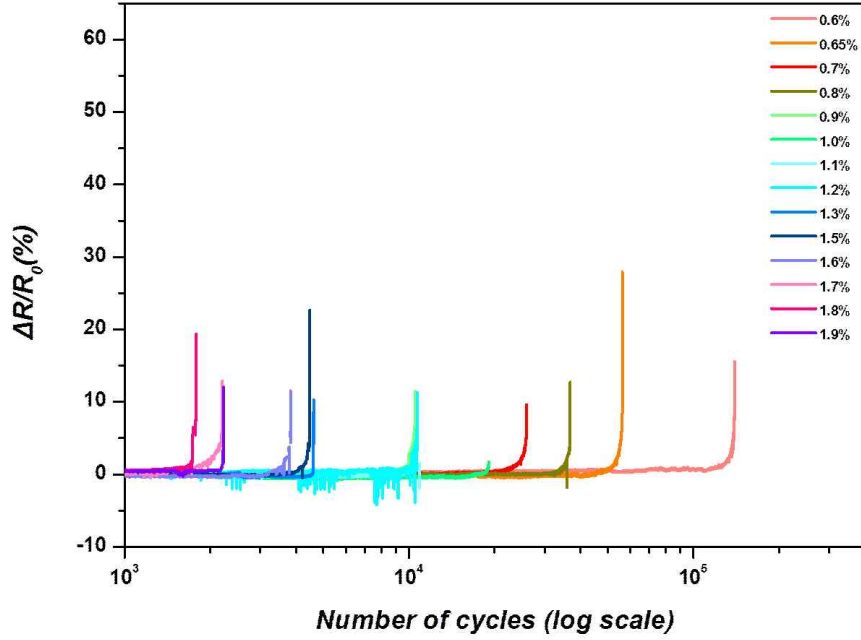


Fig. 4.6. Resistivity change (in %) during bending fatigue under various strains. (a) Eutectic composition (b) Hypoeutectic composition

본 연구의 굽힘 피로 실험에서 측정된 변형 중 저항의 변화는 곡선의 기울기가 달라지는 것에 기반하여 크게 초기(initial stage), 중기(mid stage), 그리고 후기(final stage)의 세 구간으로 나누어 설명할 수 있다. 특히, Fig. 4.7.에 나타낸 것처럼 이들 각 구간에서의 저항의 기울기는 약 10 배씩($\sim 10 \text{ } \Omega/\text{cycle}$) 증가한다.

Fig. 4.7.에서 알 수 있듯이 초반부에는 비교적 미미하게 저항이 증가하나 후반부에서 매우 급격하게 저항이 증가하는 것을 볼 수 있다. 먼저, 후반부에서의 큰 저항 증가는 시편에 파단 균열이 생성되며 전기적 흐름의 손실이 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 다음으로 중반부에서 곡선의 기울기가 바뀌는 부분은 시편의 표면에 전단띠가 형성되는 것이 영향을 미친 결과로 생각되며, 시편의 여러 부분에서 국부적으로 전단띠가 형성되기 시작되어 하나의 최종 파단 균열로 이어지는 과정 중 저항 증가가 발생하는 것으로 사료된다. 마지막으로 초반부에 관찰되는 저항 증가는 FE-SEM 등으로 관찰했을 때 시편 표면에 아무런 변화를 보이지 않아 거시적 결함에 의한 것은 아니라고 판단하였다. 그러나 더 작은 규모의 구조적 변화, 즉 비정질 합금 내에 존재하는 원자들의 short range order의 변화가 일어난 것으로 예상되어 원자 결합 정도를 평가 할 수 있는 구조 분석법인 XAFS를 통하여 해석하고자 하였다.

위와 같이 비정질 리본의 변형시 저항의 변화를 구간별로 나눌 수 있기 때문에, 시편의 피로 거동 역시 각 구간으로 나누어 상세히 고찰하고자 한다.

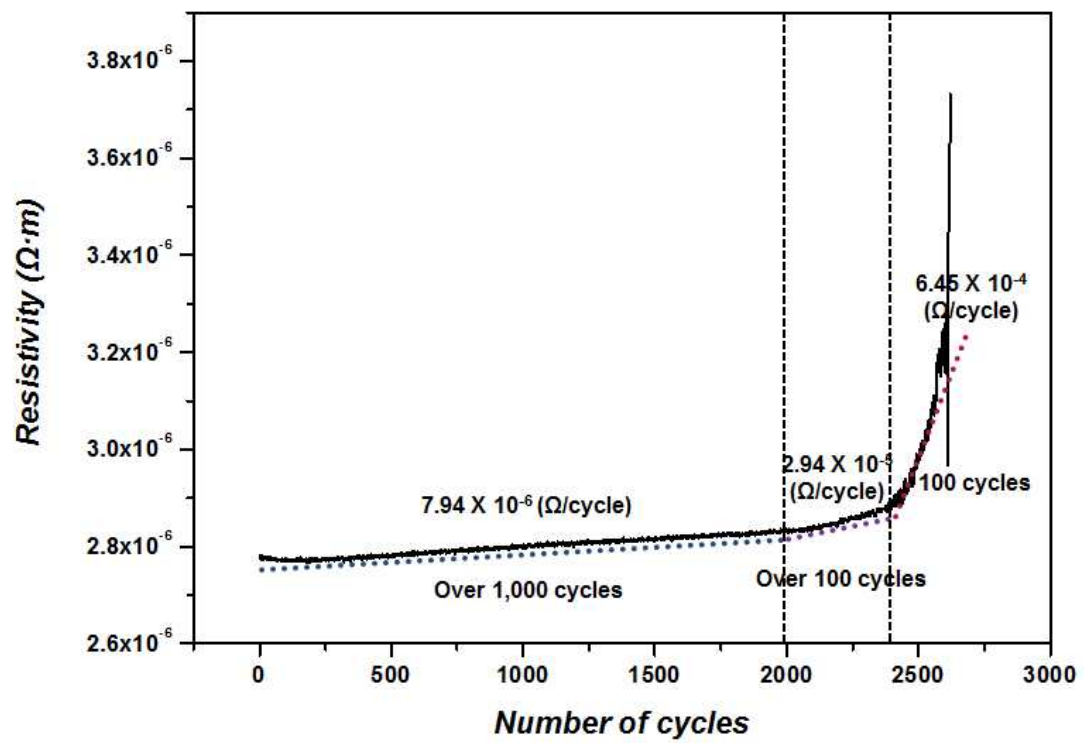


Fig. 4.7. Representative electrical resistivity - fatigue lifetime curve during bending fatigue test.

제 3 절 피로 균열이 전기 저항에 미치는 영향

피로 거동의 후반부에서 나타나는 급격한 저항 증가의 원인은 피로 균열이 형성되고 성장함으로써 재료의 연속성이 끊어져 발생하는 것으로, 전기 저항 변화 과정은 최종 파단 이후에 리본 시편의 파단면을 관찰함으로써 유추할 수 있다.

Fig. 4.8.은 본 실험에서 이용한 비정질 합금 리본 시편의 파단면 사진이다. 피로 파단면 중심부에는 striation이라 부르는 줄무늬가 연속적으로 나타나는 것이 일반적인 특징이며, 이를 통하여 균열 성장 과정 및 균열 성장 속도를 가늠할 수 있다. Fig. 4.8.에 나타낸 바와 같이 파단면은 eutectic과 hypoeutectic 조성에 따라 커다란 형상의 차이를 나타냈다. 특징적으로 Eutectic 조성의 경우 striation의 깊이가 상당히 깊게 나타나 보다 뚜렷하게 구별되는 것을 관찰할 수 있으나, hypoeutectic 조성의 경우 상대적으로 striation이 비정질 합금 기지와 구별하기 어렵다. 반면, hypoeutectic 조성의 리본 시편에서 bending axis를 중심으로 인장 응력을 받는 영역과 압축 응력을 받는 영역의 차이가 eutectic 조성보다 확연하게 드러났다. 이러한 차이는 조성적 차이에 따른 초기 free volume의 차이와, excess free volume을 수용할 수 있는 능력의 차이에 의하여 발생한 것으로 보인다. Fig. 4.9.의 위 부분은 air-side로 본 연구의 피로변형의 인장 응력을 받은 부분이며, 아래 부분은 wheel-side로 압축 응력을 받은 부분이다. 리본의 피로실험을 통하여 free volume의 dilatation 효과가 더욱 극대화되어 나타나는 인장 응력 하의 air-side에서부터 균열이 시작되는 것을 확인할 수 있다.

이러한 피로파단면은 파단면을 수직 방향으로 볼 때 차례로

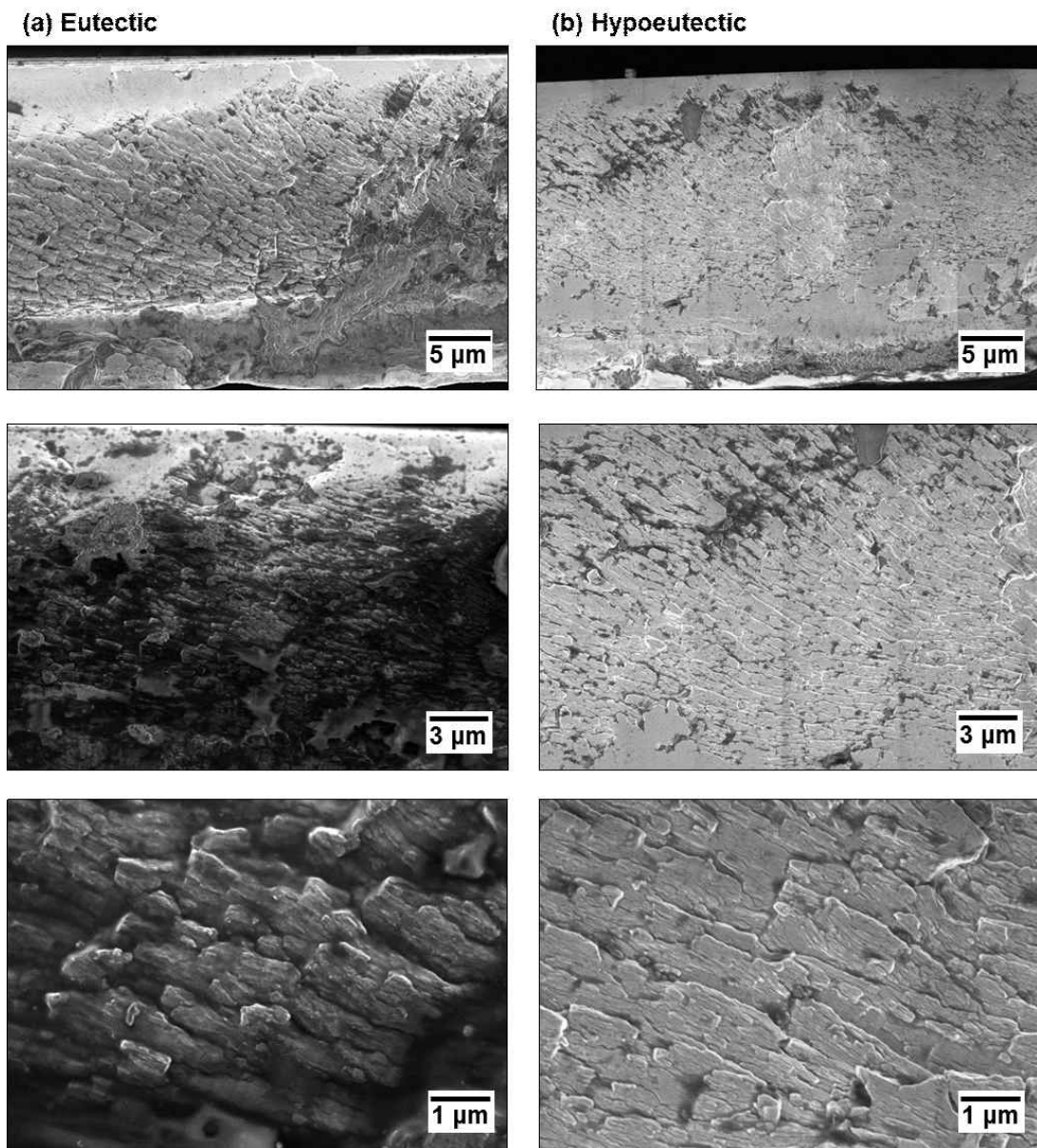


Fig. 4.8. Fracture surface after bending fatigue test. (a) Eutectic composition (b) Hypoeutectic composition

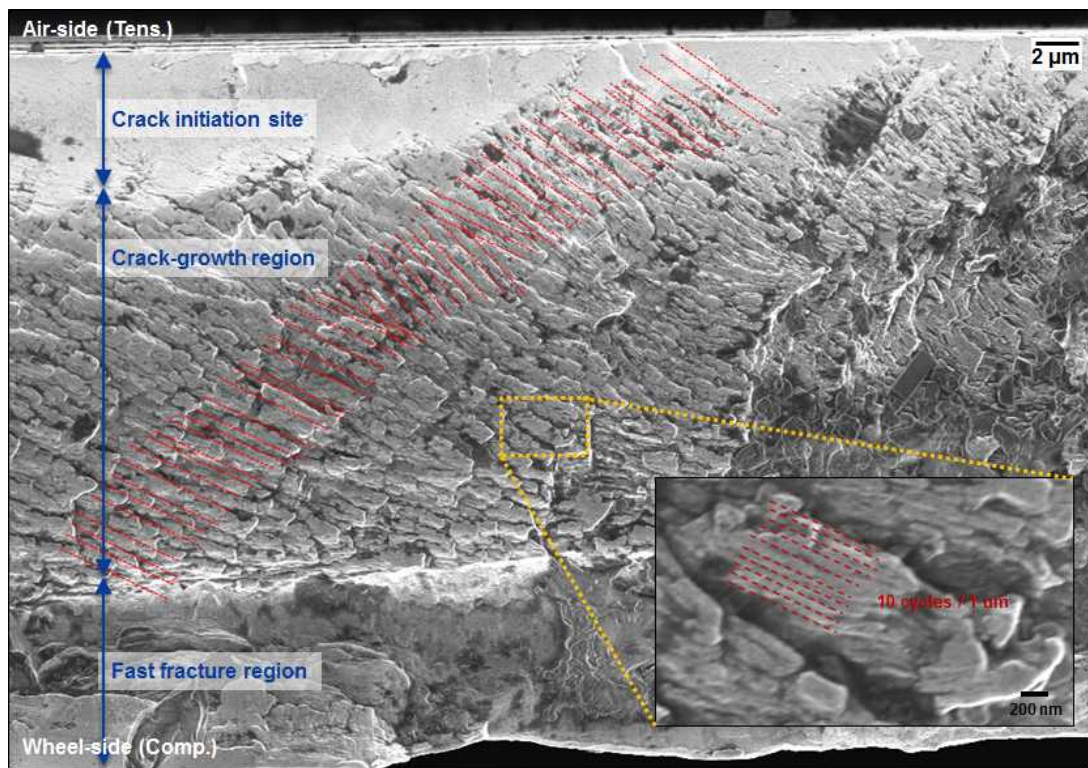


Fig. 4.9. Crack initiation site, crack-growth region, fast fracture region in fracture surface and observation of coarse and fine striations to determine crack growth rate.

crack initiation site, crack growth region, fast fracture region으로 나눌 수 있다. 먼저 crack initiation region을 살펴보면 특징적인 무늬인 elastic wave trace[61]를 찾을 수 있다. 비정질 합금은 유리 천이(glass transition)라는 고유한 현상을 갖는데, 액상의 무질서 구조가 비정질 구조로 냉각될 때 과냉각 액체(supercooled liquid) 구간을 거치는 것이 특징이며 이는 가열 시에도 역으로 마찬가지로 과정을 겪는다. 비정질 합금의 변형 시 전단띠 및 균열의 침단에서 국지적으로 온도가 상승하는 것이 관찰된 바 있으며, 이에 근거하여 air-side 리본 표면에서 전단띠 혹은 균열이 처음 생성될 때 그 침단에서 과냉각 액체 영역이 발생한다고 예상할 수 있다. 균열의 생성으로 인한 순간적인 충격파가 이 과냉각 액체 영역에 전달되면서 시편에 남은 흔적이 elastic wave trace이며, 이들은 리본 시편 표면에서부터 동심원을 그리는 것을 확인할 수 있다.

이렇게 시작된 균열은 crack growth region으로 이어져 사진과 같이 파단면에 striation을 남기며 진행하는 것을 볼 수 있다. Crack growth region의 위 부분(초반부)에서 아래 부분(후반부)으로 갈수록 striation의 간격이 점차적으로 넓어지는 것으로 볼 때, 균열이 성장하는 속도가 후반부로 갈수록 더 빨라지는 것을 알 수 있다. 또한 striation을 더 확대해 보면 coarse striation 내부에 fine striation들이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Final stage에서의 피로 cycle과 striation 간의 상관관계를 찾기 위하여, 각 시편의 파단면에 나타난 coarse striation과 fine striation의 간격 및 crack growth region의 거리를 측정하였다. 이 때 Crack growth rate(균열 성장 속도)은 crack growth region의 총 거리를 final stage에서의 피로 cycle 수로 나누어 구할 수 있으며, 각 균열 성장 속도와 coarse/fine striation 간격을 도시하면 Fig. 4.10.과 같은 그래프를 얻을 수 있다. 이 그래프에서 주목해야

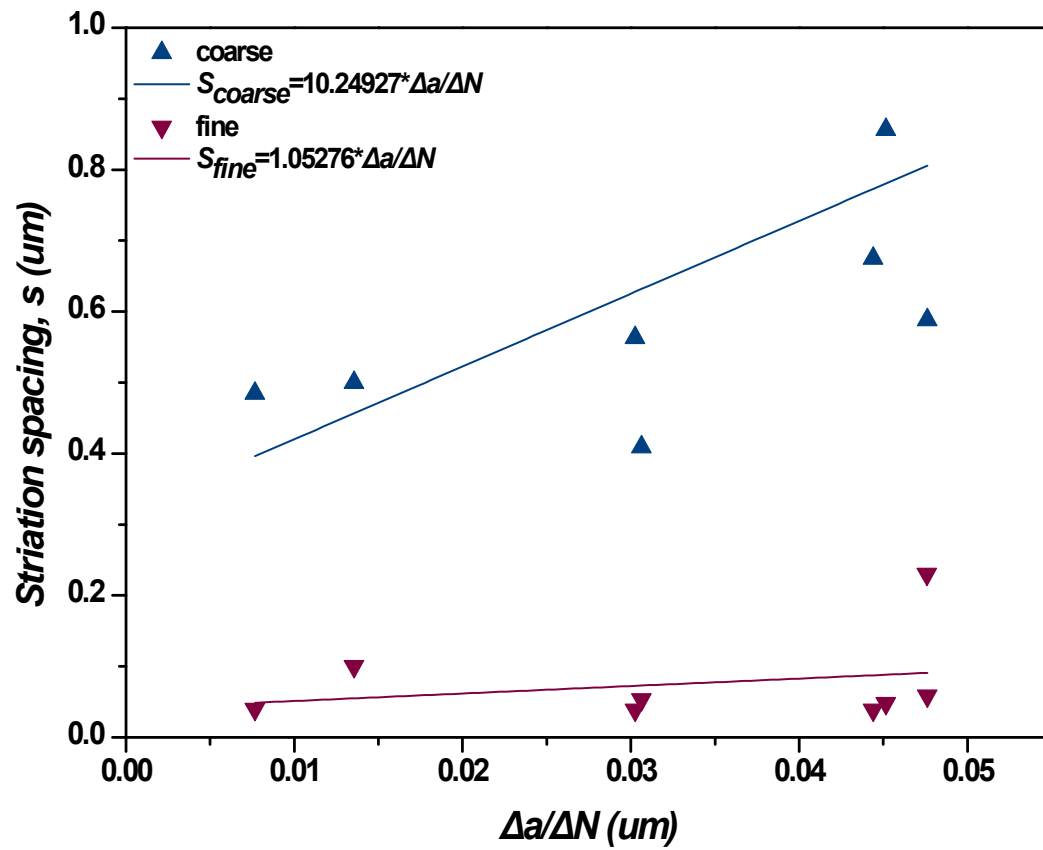


Fig. 4.10. Correlation between crack growth rate and striation spacing.

할 것은 선형적 fitting을 했을 때의 기울기인데, fine striation의 경우는 균열 성장 속도에 대하여 1의 기울기를 가지므로 피로 cycle이 1회 진행될 때마다 fine striation이 하나씩 형성된다고 볼 수 있다. Coarse striation의 경우는 10의 기울기를 가져, 피로 cycle이 10회 진행될 때마다 하나의 coarse striation이 형성된다. 이러한 관계는 리본 시편에서뿐만 아니라 벌크 비정질 합금 시편에서도 시편의 크기와 무관하게 유사한 관계가 보고된 바 있다[62]. 향후, coarse striation이 10회의 fine striation으로 구성되는 것은 추가적인 고찰이 필요하다.

위와 같이 파단면의 관찰을 통하여 final stage에서 나타난 저항의 급격한 변화 원인을 규명하고자 하였고, 이를 통하여 피로 균열의 전파 메커니즘을 예측할 수 있었다. 즉, 피로 거동의 최종 균열은 시편의 표면 (air-side) 으로부터 시작되어 시편의 두께 방향으로 점차적으로 성장하여 시편 전체를 관통하며 파단을 일으킨다. 이 과정에서 시편의 연속성이 파괴되어 전류가 흐를 수 있는 통로가 점차 없어져 전기 저항의 증가를 일으킨다고 볼 수 있다.

그러나 이러한 파면은 final stage에서 일어나는 저항의 증가 이외에 피로 거동의 initial & mid stage 에서 나타나는 작은 크기의 저항 증가는 설명하지 못한다. 이를 규명하고자 해당 구간에서 interruption test를 해 보았지만 리본 시편의 표면에서는 아무런 변형 또는 구조적 변화의 증거를 찾을 수 없었다. 따라서 이들 구간에 대하여는 다른 방식의 평가 및 구조 분석이 필요하다고 판단하여 EXAFS 실험을 진행하였다. Table 4.1. 에는 eutectic 조성과 hypoeutectic 조성의 굽힘 피로 실험 결과 나타난 전기적 특성, 피로 특성 및 파단면 형상의 차이점을 정리하였다.

	Eutectic composition	Hypoeutectic composition
$\Delta\rho/\text{shear band } (\Omega\cdot\text{m})$	1.06×10^{-10}	4.09×10^{-11}
Fatigue limit (%)	~ 1.0184	~ 0.5269
Fatigue limit (MPa)	~ 800	~ 400
Basquin constant, b	0.19	0.30
$\Delta R/R_0$ before failure (%)	30~60	10~25
Shape of striations	distinct	vague

Table 4.1. Comparison of fatigue property and electrical property between eutectic and hypoeutectic composition.

제 4 절 면저항 측정을 통한 점탄성 변형 규명

본 연구에서는 우선적으로 initial & mid stage에서 나타나는 저항 증가가 시편의 구조적 변화에 의한 것인지를 확인하기 위하여, 시편의 파단 및 저항의 급격한 증가가 나타나지 않는 구간에서 피로 실험을 멈춘 후 4-probe method를 이용하여 피로 후 시편에 대한 *ex-situ* 면저항을 측정하였다. 이와 함께 측정한 비저항을 토대로 조성별/피로 단계별 시편에 대한 resistivity profile을 구성할 수 있었다.

먼저 eutectic 조성의 피로 거동부터 설명하면, Fig. 4.11.에 나타난 바와 같이 인장 피로 실험의 경우 약 40,000 cycle 에서 최종 파단이 일어났으며, 압축 피로 실험의 경우 120,000 cycle 정도에서 최종 파단이 일어났다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 인장 피로의 경우 최종 파단 시 저항의 증가가 크게 나타났으나 압축 피로의 경우 최종 파단이 일어났음에도 불구하고 저항의 변화가 거의 없었다. 이러한 결과를 바탕으로 시편의 국지적인 부분에 잔류되는 변형의 정도를 파악하기 위하여, 파단 이전의 단계에 대한 interruption test를 수행하여 비저항을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4.12, Fig. 4.13의 resistivity profile로 나타냈다. 응력이 전혀 작용하지 않은 load free zone의 비저항($4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$)을 baseline으로 하여, 기본적으로 모든 시편에서 fatigue zone, constant load zone, load free zone의 순서로 비저항이 높게 나타났다. 이는 결국 피로 현상이 일어나거나 항복 한계 이하의 응력이라도 유의미한 시간 동안 작용할 경우 구조적 변화를 유발하여 전기 저항을 높이는 데 기여한다고 해석할 수 있다. 또한 시편 전반에서 피로 cycle이 증가할수록 변형의 정도도 더 커져 비저항의 변화량도 증가하는 경향성을 보인다.

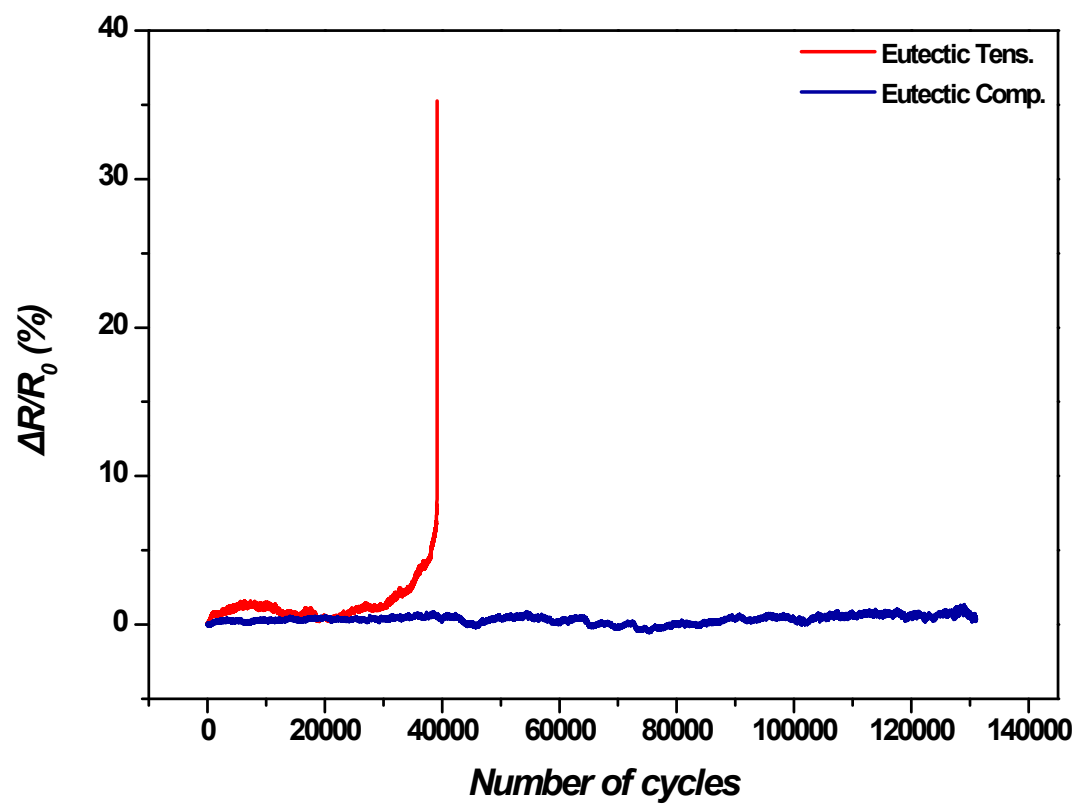
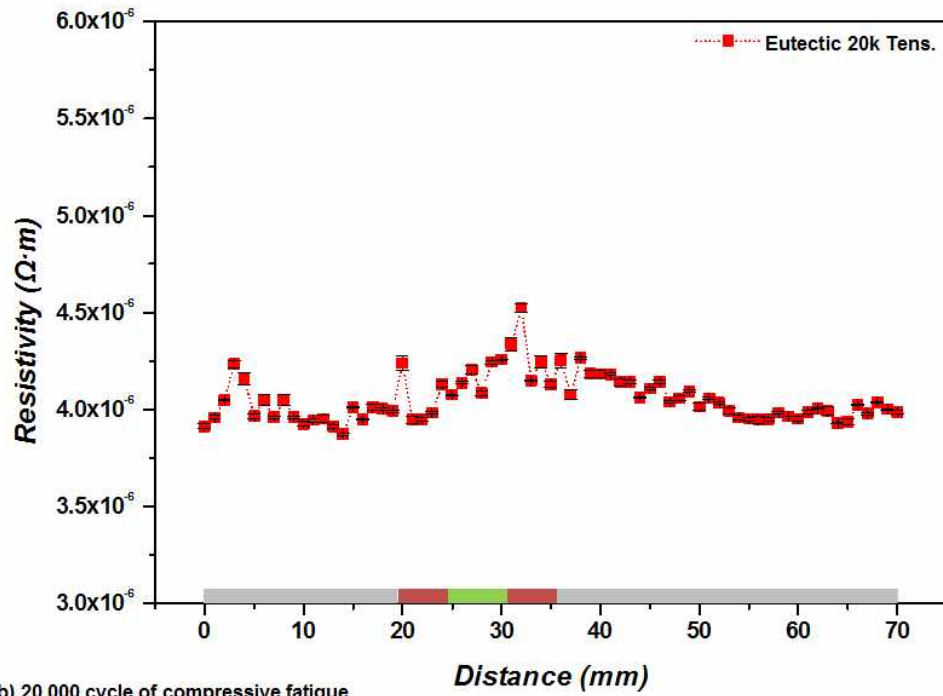


Fig. 4.11. Tension/compression effect on electrical resistance change during fatigue for eutectic composition.

(a) 20,000 cycle of tensile fatigue



(b) 20,000 cycle of compressive fatigue

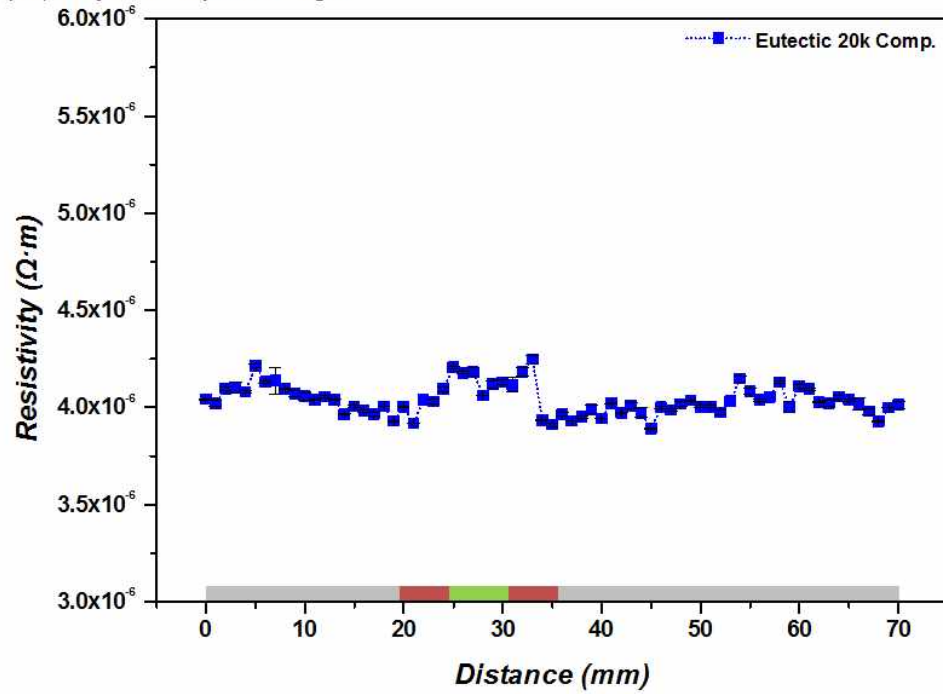
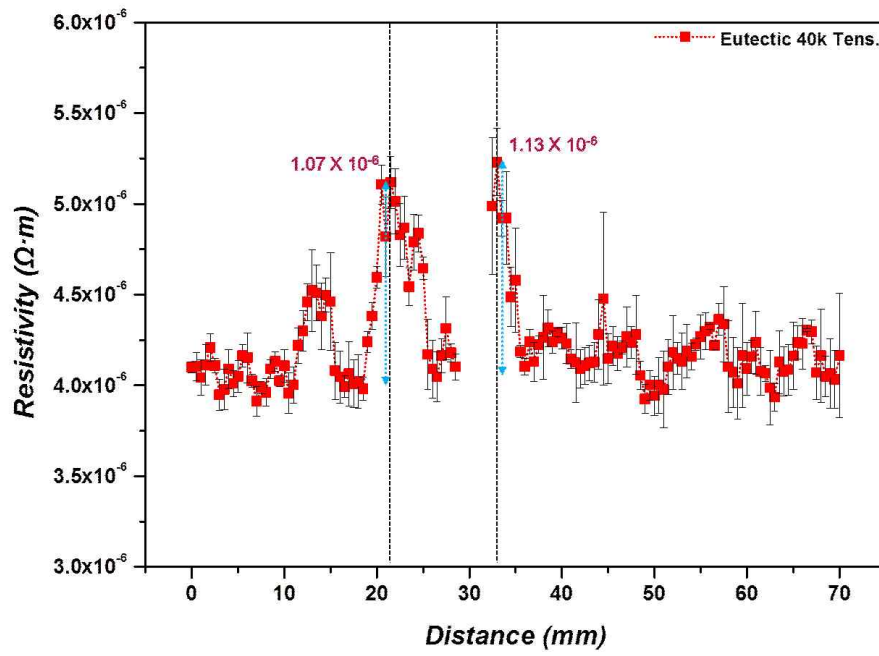


Fig. 4.12. Resistivity profiles of eutectic ribbon sample after 20,000 cycles of fatigue.

(a) 40,000 cycle of tensile fatigue



(b) 80,000 cycle of compressive fatigue

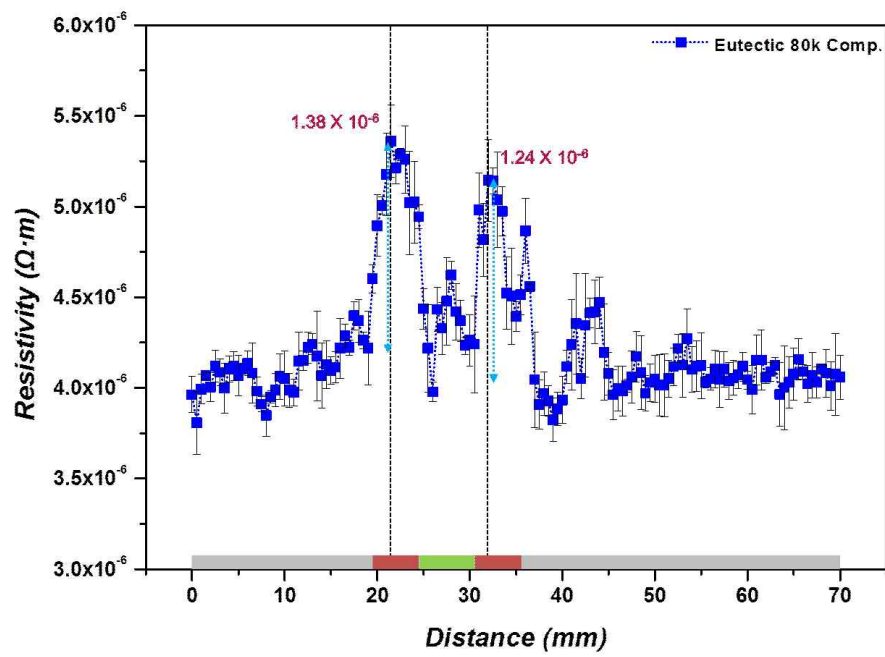


Fig. 4.13. Resistivity profiles of eutectic ribbon sample after (a) 40,000 cycles of tensile fatigue and (b) 80,000 cycles of compressive fatigue.

압축과 인장의 효과는 Fig. 4.12.의 20,000 cycle의 경우 비저항의 증가량이 충분치 않다고 판단되고, 40,000 cycle의 경우는 인장 피로에서 파단이라는 변수가 생겨 직접적인 비교가 어려운 것으로 판단된다. 그러나 파단이 일어나지 않은 80,000 cycle의 압축 피로 시편의 fatigue zone에서 큰 비저항의 변화가 있는 것 (Fig. 4.13. (b))은 눈여겨 볼 만하다.

다음으로 hypoeutectic 조성의 경우 실시간 저항 측정 결과는 eutectic 조성과 유사한 경향을 보임을 Fig. 4.14.에서 알 수 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 load-free zone의 기본 비저항이 $3.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 로 eutectic 조성에 비해 약간 낮으며, 비저항의 증가량 역시 크지 않다. 그리고 두 번째 fatigue zone에서의 비저항 변화가 뚜렷이 드러나지 않는다는 차이점이 있다. 단, Hypoeutectic 조성의 경우도 인장 피로 실험시 40,000 cycle 부근에서 파단이 일어난 것은 eutectic 조성과 일치하나, 압축 피로 실험에서는 120,000 cycle이 지나도 파단이 일어나지 않았다. (c.f. 450,000 cycle 이후로도 최종 파단은 일어나지 않음) Fig. 4.15.에는 같은 피로 변형 상태를 만들어 상호 비교하기 위하여 eutectic 조성과 같은 cycle로 interruption test를 수행한 결과가 나타나 있으며, 조성에 무관하게 피로 cycle이 증가할수록 비저항 변화가 증가하는 경향을 확인할 수 있다.

두 조성의 시편에 대하여, 피로 실험 조건과 표면 상태 등의 변인을 통제하였기 때문에 위와 같이 분석한 비저항의 변화는 피로로 유발된 비정질 합금 리본 시편 내부의 미세구조 변화에서 비롯된 것이라고 볼 수 있다. 그러나 피로 변형 초기 전기 저항의 변화가 측정되었음에도 불구하고 거시적인 결함 발생 등을 확인할 수 없었기 때문에 initial & mid stage에서 측정되는 전기 저항의 변화가 어떠한 구조적 변형에서 기인되며 관련된 변형인자가 무엇인지 고찰해 볼 필요가 있다.

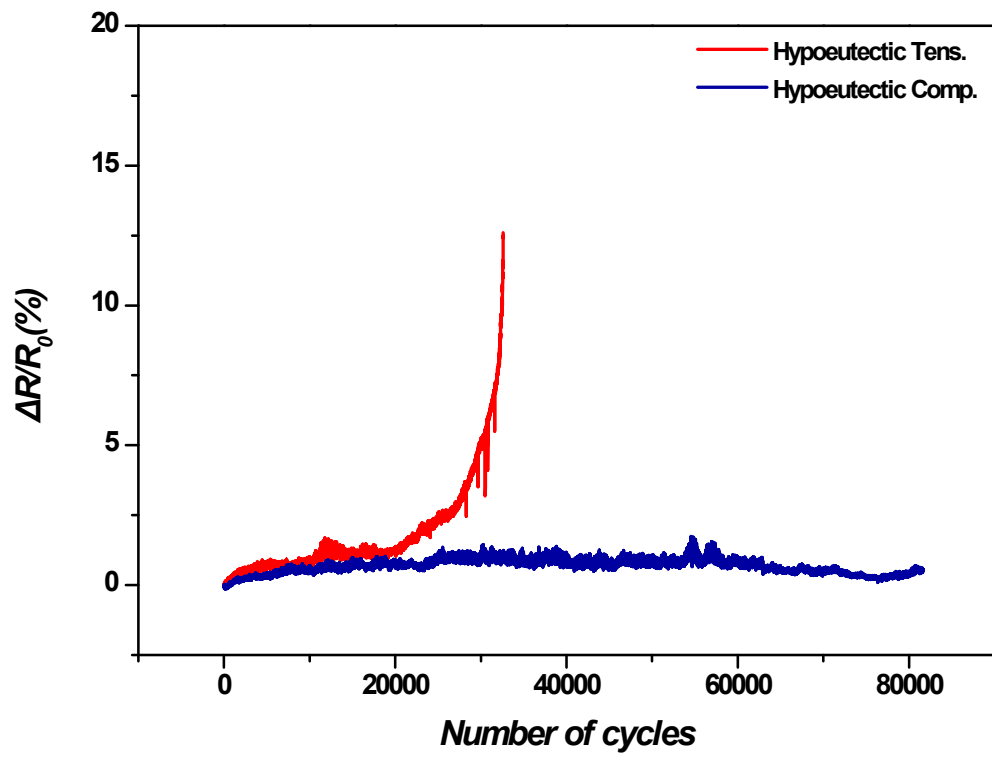
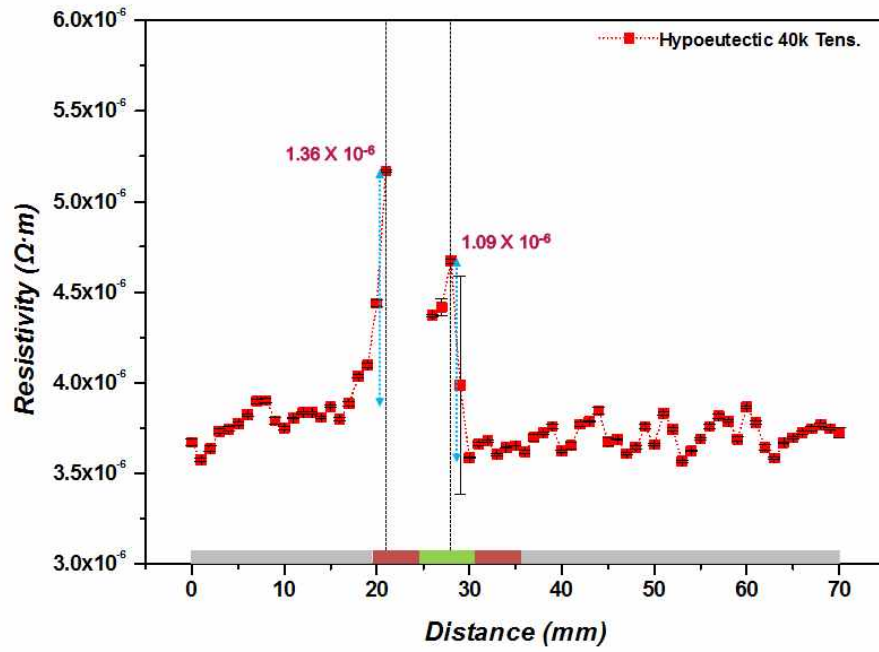


Fig. 4.14. Tension/compression effect on electrical resistance change during fatigue for hypoeutectic composition.

(a) 40,000 cycle of tensile fatigue



(b) 80,000 cycle of compressive fatigue

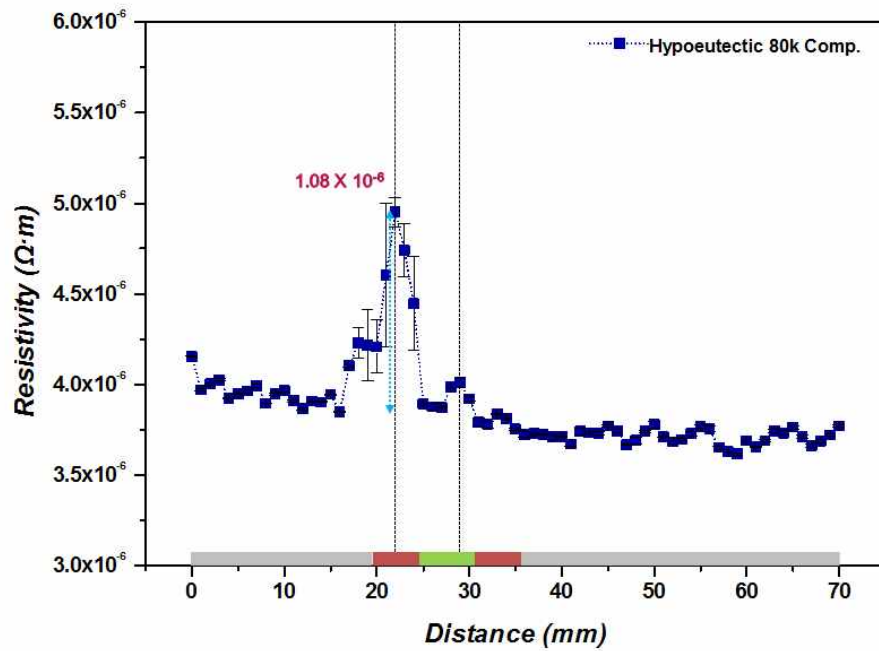
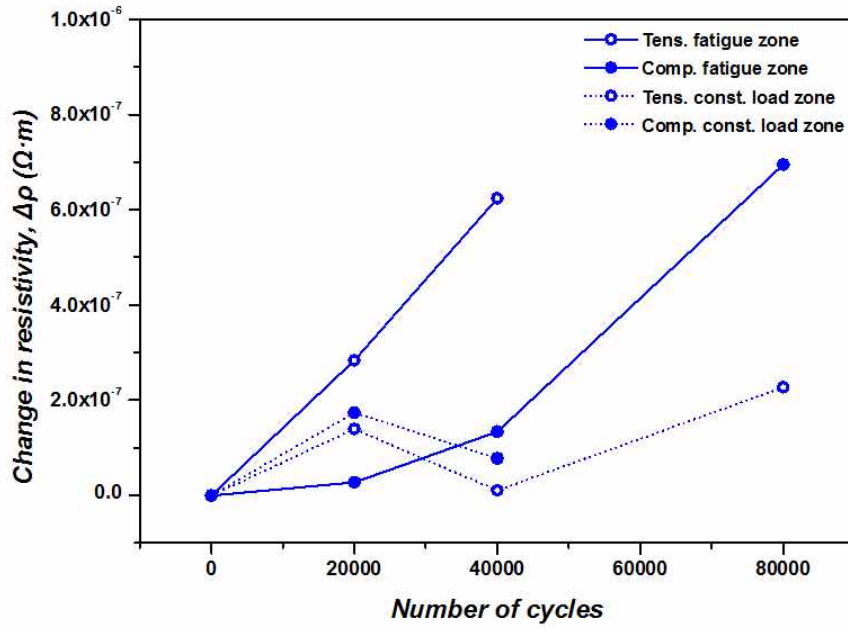


Fig. 4.15. Resistivity profiles of hypoeutectic ribbon sample after (a) 40,000 cycles of tensile fatigue and (b) 80,000 cycles of compressive fatigue.

Taub과 Spaepen의 논문[63]에 따르면, 재료가 응력에 노출되었을 때 그에 따른 변형은 다양한 인자로 구성된다. 이 때 각 인자는 응력이 제거되었을 때 변형이 회복되는지의 유무와, 응력-변형 관계의 선형적/비선형적 비례 경향, 시간 의존성 등에 의해 구분된다. 특히, 비정질 합금의 경우 ideal elasticity(회복 가능, 순간적, 응력-변형의 선형적 비례), anelasticity(회복 가능, 시간 의존, 응력-변형의 선형적 비례), viscoelasticity(영구적, 시간 의존, 응력-변형의 선형적 비례), instantaneous plasticity(영구적, 순간적, 응력-변형 속도의 비선형적 비례)의 네 가지 변형 인자를 가진다. 이 중 본 연구에서 주목한 변형 인자는 viscoelasticity(점탄성)이다. 점탄성 변형의 경우, 항복 강도 하의 응력에서도 적절한 시간 동안 응력이 가해진다면 시료에 영구적인 변형을 야기할 수 있다. 따라서 피로 응력 조건인 항복 강도 이하의 응력이 수만 초 간 주기적으로 가해진 본 연구의 비정질 합금 시편의 경우 이러한 점탄성 변형이 일어났을 가능성이 있다. 점탄성 변형은 다른 비정질 합금 조성에서도 보고된 바 있는데, 그 중 하나인 Cu-Zr 이원계 비정질 합금 봉상 시편을 항복 강도의 90%에 해당하는 압축 응력을 12 시간동안 가했다가 제거했을 때, 변형이 초기 상태로 완전히 회복되지 않고 일부가 그대로 남아있는 것을 확인할 수 있다[64]. 결국 탄성영역의 변형에서도 점탄성 변형 인자로 인해 시편 내부의 excess free volume으로 남아 있는 것을 알 수 있다. 본 연구의 Zr-Cu-Al 삼원계 비정질 합금에서 관찰된 변형도 이와 같은 점탄성 변형 인자의 영향인 것으로 사료되며, 향후 추가적인 실험을 통해 정확한 응력 조건과 시간 조건의 상관관계를 밝힐 필요가 있다. 본 연구에서 4-probe method를 이용한 면저항 측정에서 나타난 비저항의 증가 결과를 종합하면 Fig. 4.16.과 같다.

(a) Eutectic



(b) Hypoeutectic

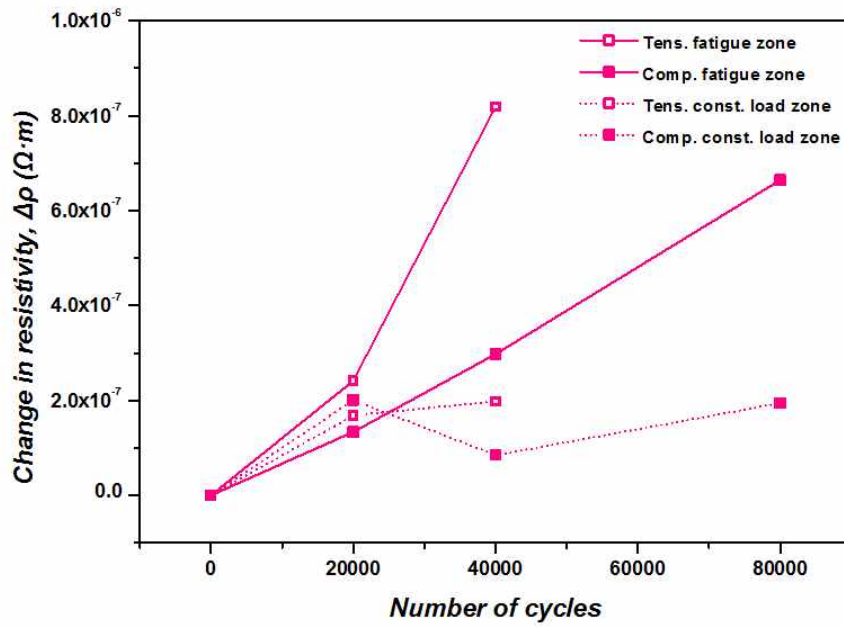


Fig. 4.16. Local resistivity change at each fatigue zone and constant load zone after tensile/compressive fatigue test in (a) eutectic and (b) hypoeutectic composition.

앞서 언급한 것처럼, 전기 저항 증가를 나타낸 피로 변형된 시편 표면의 FE-SEM 관찰을 통해서도 시료 표면의 결함을 전혀 발견할 수 없었기 때문에 보다 국소적인 영역의 구조 변화를 관찰할 수 있는 구조 분석 기법이 필요하다고 판단하였다. 클러스터나 원자 수준의 구조 분석을 위해서는 HR-TEM 등을 이용한 구조 분석이 일반적이지만, 비정질 합금 시편의 TEM 관찰을 통한 원자 단위 구조변화는 분석 자체가 쉽지 않을 뿐만 아니라 리본 시편을 TEM 관찰용으로 가공하는 과정에서 열과 응력으로 인한 추가적인 변형의 위험성 등이 있다. 이 같은 제약 때문에 본 연구에서는 비파괴적인 구조분석법인 XAFS를 활용하여 원자간 결합 관계의 변화를 규명하고자 하였다.

제 5 절 EXAFS: 원자 단위 재배열 관점의 해석

EXAFS 분석은 재료의 원자 단위 화학적 구조를 규명하기 위하여 주로 수행된다. 본 연구에서는 Zr-Cu-Al 3원계 비정질 합금의 eutectic 및 hypoeutectic 조성의 리본 시편에서 피로의 정도에 따른 구조 변화 차이를 밝히기 위하여 EXAFS 분석을 행하였다. EXAFS는 위에서 설명하였듯이 구성 원소 중 특정 원소(주로 heavy element 위주)를 중심으로 주변의 배위 원자의 종류 및 결합을 확인 수 있는 분석법이다. Zr-Cu-Al 3원계 합금에서 존재할 수 있는 원자 간 결합은 Zr-Zr, Zr-Cu, Zr-Al, Cu-Cu, Cu-Al, Al-Al 6 가지이나, 흡수 에너지(absorption energy)가 측정 가능 범위 밖에 있는 Al을 중심 원자로 하는 측정은 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 Zr 과 Cu 원자를 중심으로 하여 주변 원자와의 관계를 살펴보고자 하였다.

Fig. 4.16은 eutectic 조성의 리본 시편 중 압축 80,000 cycle을 겪은 피로 시편의 fatigue zone, constant load zone, load free zone의 세 구간에 대한 Zr *K*-edge $\chi(k)$ curve이다. 이들 curve에 나타난 주파수 진동의 차이는 서로 다른 최인접원자 관계를 나타내며, 이는 아래의 EXAFS 관계식으로 설명할 수 있다.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k) f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2r_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

EXAFS 진동은 Fourier transform을 통하여 r-space 함수로 변환될 수 있으며, 모든 plot 및 변환은 *ATHENA* 프로그램을 이용하여 얻었다. Fig 4.17은 위의 $\chi(k)$ curve를 Fourier transform 한 것으로, 이후에 설명될 reference peak의 Fourier transform 역시 함께 도시하였다.

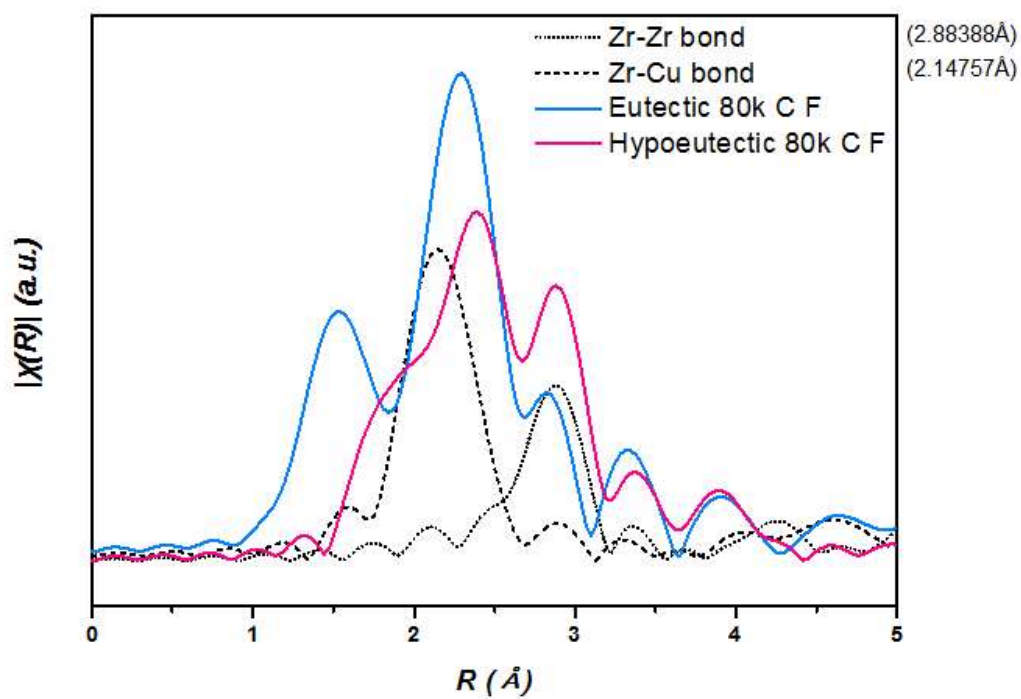


Fig. 4.17. XAFS results in Fourier transformed curves.

Fig. 4.17.의 x 축은 Zr 원자를 중심으로 할 때 최인접 원자까지의 거리(Å)를 나타내며, y 축의 $k^3 \cdot \chi(k)$ 은 스펙트럼의 세기를 나타내는 것으로 해당 시스템에 특정 원자 결합이 얼마나 존재하는지를 가늠하는 지표로 볼 수 있다.

특정 거리를 갖는 결합이 무엇인지 규명하기 위해서는 찾고자 하는 결합에 대한 이론적인 원자 격자를 *ATOMS*, *FEFF*, *ARTEMIS* 등의 프로그램을 활용하여 구성한 후, 실제 실험 데이터의 처리와 마찬가지로 적합한 EXAFS curve를 Fourier transform한 후 얻어진 peak의 거리를 비교하는 과정을 거쳐야 한다. 본 실험에서 다루는 조성에서 Zr 원자를 중심으로 하는 결합 중 가능한 경우의 수는 위에서 설명하였듯이 Zr-Zr, Zr-Cu의 두 가지이므로, Zr 원자로만 이루어진 Zr 결정성 격자와 Zr, Cu 두 원자로 이루어진 가상의 결정성 격자를 Zr과 Cu의 결정 구조 정보를 활용하여 구성하였다. 결정 구조의 정보를 이용한 것은, 비정질 합금은 격자 자체가 정의되지 않을 뿐만 아니라 정확히 보고된 결과가 없기 때문이며, 분석을 위한 참고 기준으로 삼기 위한 것이기 때문에 문제가 없다고 판단하였다. 그 결과 Zr-Zr 결합의 길이는 2.88388 Å, Zr-Cu 결합의 길이는 2.14757 Å으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이 수치는 순수하게 이론에 기반하여 만든 인위적인 격자에서 얻어진 값이므로, 대략적인 peak의 위치는 가늠할 수 있으나 실제 실험에서 측정되는 값과는 차이가 있을 수 있다는 것을 염두에 두고 해석해야 한다.

얻어진 Zr-Zr, Zr-Cu 결합에 대한 main peak과의 비교를 통하여 eutectic/hypoeutectic 조성에 대한 결과를 분석해 볼 수 있다. 먼저, 두 조성 모두에서 main peak은 2.3~2.4 Å 부근에서 발생했다고 볼 수 있고, 이는 이론적인 Zr-Cu bond의 peak의 위치와 유사하다. 비정질 합금에서의 Zr-Cu 결합의 평균 거리는 결정 구조에서의 Zr-Cu 결합과는

길이가 다를 것이므로, 해당 peak은 Zr-Cu 결합이 상당 부분 분율을 차지하고 있다고 해석하는 것이 자연스럽다. 또한 이론적 Zr-Cu 결합 길이보다 비정질 합금에서의 결합 길이가 더 길게 나타나며, eutectic 조성보다는 hypoeutectic 조성에서 해당 결합의 길이가 더 길게 나타나는 것으로 hypoeutectic 조성에서 main peak이 오른쪽으로 shift 되어 있는 것을 확인할 수 있다. Hypoeutectic 조성의 경우에는 Zr-Zr 결합 부근에서의 peak 역시 상대적으로 두드러지게 나타나는데, 이것은 구성 원소의 분율을 Zr 원소가 60 at.%를 차지하는 것을 볼 때 당연한 결과로 볼 수 있다. Zr-Zr 결합의 경우에는 결정성 결합과 거의 비슷한 위치에서 peak이 나타나는 것을 볼 수 있다.

조성에 따른 EXAFS 결과의 차이를 바탕으로, 피로 정도에 따른 구조 분석은 먼저 eutectic 조성의 Zr *K*-edge 측정 결과를 중심으로 행하였다. 모든 피로 단계와 구간에서 가장 두드러지게 나타나는 main peak은 2.35 Å 부근에서 높게 나타나며 eutectic 조성 내부에 존재하는 Zr-Cu 결합을 나타낸다. 20,000 cycle의 인장/압축 피로 시편에서는 peak 세기의 변화 경향성이 변형 정도와 일치하지 않거나 거의 변화가 없는 것으로 나타난다. 그러나 40,000 cycle의 인장/압축 피로 시편과 80,000 cycle의 압축 피로 시편은 load-free zone, constant load zone, fatigue zone의 순서로 Zr-Cu peak의 intensity가 순차적으로 감소하는 것이 뚜렷하게 드러난다. Fig. 4.18.은 80,000 번의 압축 피로 시편에 대한 결과로 이러한 경향이 잘 드러나 있으며, 그래프에서 주요 peak intensity가 감소하는 것은 곧 피로 변형이 진행됨에 따라 eutectic 조성의 비정질 합금 내에 존재하는 Zr-Cu 결합이 끊어지는 것을 의미한다. Fig. 4.19.의 Cu *K*-edge 측정 결과도 역시 Zr *K*-edge와 유사하게 피로 변형이 진행됨에 따라 Zr-Cu 결합수가 감소하는 것을 보여준다.

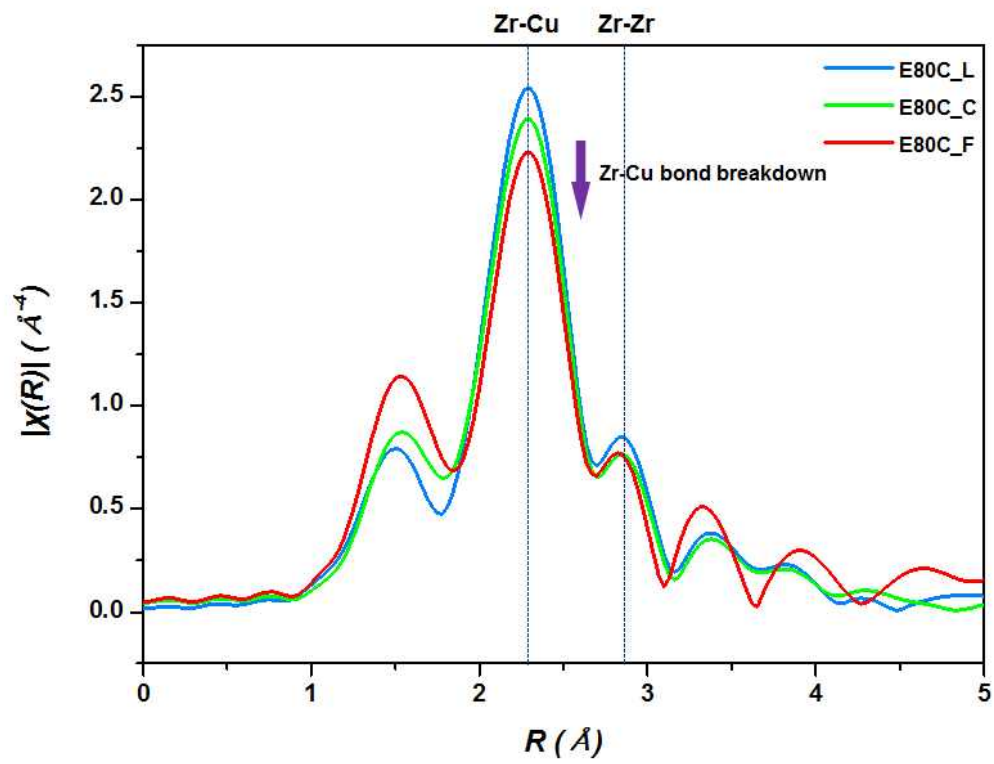


Fig. 4.18. Zr K -edge EXAFS results of eutectic composition after 80,000 cycles of compressive fatigue.

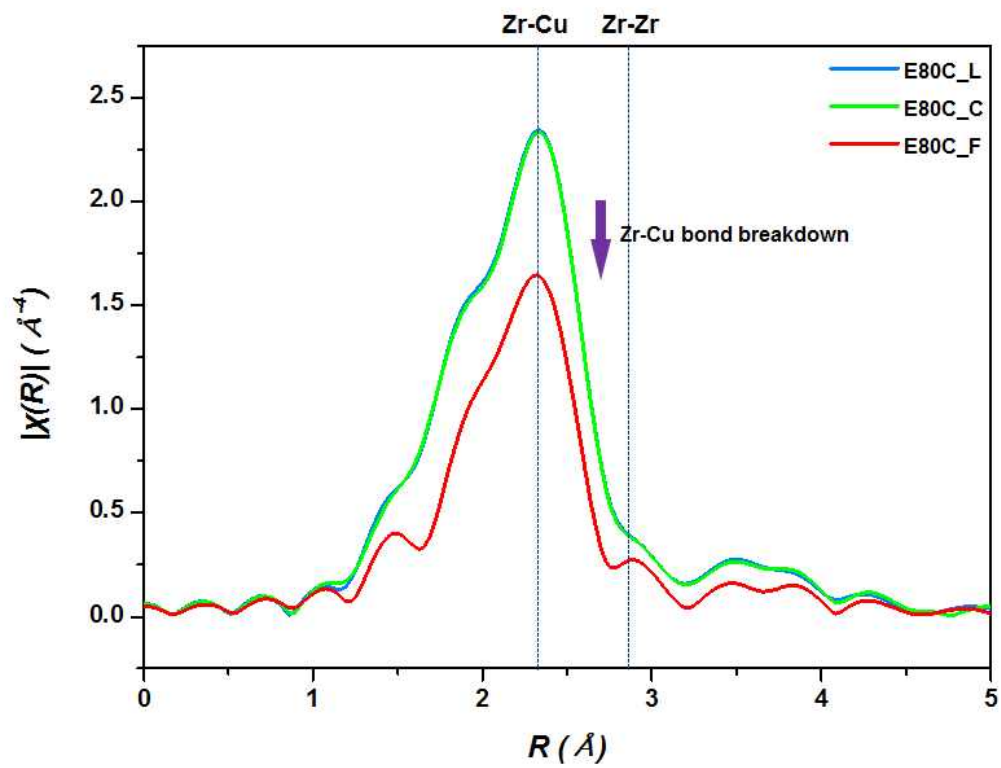


Fig. 4.19. Cu K -edge EXAFS results of eutectic composition after 80,000 cycles of compressive fatigue.

위의 현상은 비정질의 변형이 진행되면서 외부에서 가해지는 전단 응력에 의해 국지적인 부분에 excess free volume이 축적되는 미세구조의 확장현상(dilatation)으로 해석할 수 있다. 즉, free volume 영역이 피로 응력을 받는 시편의 국지적 부분에 축적되어 원자들의 전자적 접촉가능성을 감소시키고, 이것이 저항의 증가로 나타나는 것으로 볼 수 있다. 하지만 Fig. 4.18.과 Fig. 4.19.에서 알 수 있는 바와 같이 위와 같은 Zr-Cu 결합의 변화에 비하여 Zr-Zr 결합의 변화는 peak으로 뚜렷하게 드러나지는 않는다. 특히 Zr-Cu 결합에서 변화가 더 크게 나타나는 것은, Zr 원자와 Cu 원자 간의 크기 차이로 인하여 free volume 및 원자의 움직임이 Zr-Cu 결합 주변에서 더 용이하게 일어날 수 있기 때문이다.

위와 같은 원자 결합 변화의 경향성은 hypoeutectic 조성에서도 전반적으로 일치하나, 그 변화량의 크기는 좀 더 작게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 특히, hypoeutectic 조성 시편의 경우 전체적인 스펙트럼 범위에서 peak intensity가 약하게 나타났는데, 이는 EXAFS 분석을 위하여 eutectic 조성과 hypoeutectic 조성은 동일 beamline을 이용하였으나 다른 측정날짜로 인해 포항방사광가속기 전체 beam flux가 낮아진 데서 야기된 결과로 유추할 수 있다. Hypoeutectic 조성에서도 main peak은 Zr-Cu 결합에 의한 peak인데, 20,000 cycle의 인장/압축, 40,000 cycle의 인장/압축 피로 실험에서는 피로 정도에 따른 main peak 변화의 경향성이 잘 보이지 않는다. 그러나 80,000 cycle (Fig. 4.20.)과, 120,000 cycle의 압축 피로 실험에서는 main peak의 intensity가 감소하는 것이 분명하게 관찰되며, eutectic 조성과 달리 응력이 가해진 zone의 peak이 점차 오른쪽으로 shift하는 거동을 나타낸다. 이는 Zr-Cu 결합이 끊어짐과 동시에, 끊어지지 않은 Zr-Cu 결합 역시 응력을 받으며 결합 길이가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

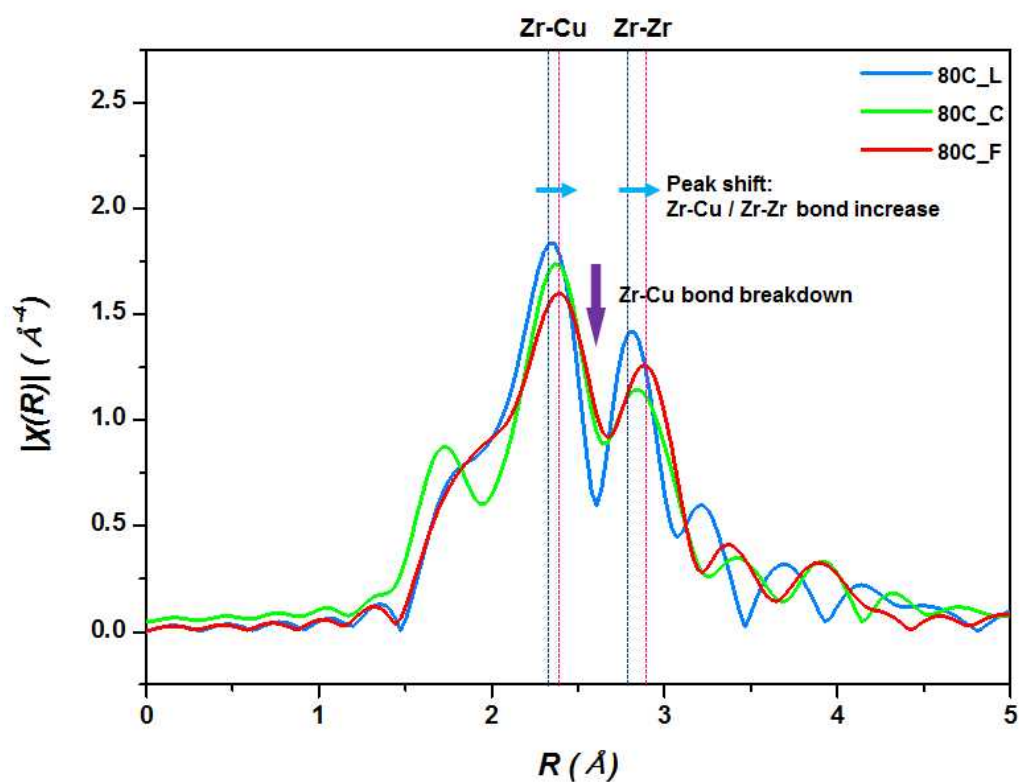


Fig. 4.20. Zr K -edge EXAFS results of hypoeutectic composition after 80,000 cycles of compressive fatigue.

또한 추가적으로, Zr-Zr 결합 역시 피로 변형이 진행됨에 따라 끊어지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 조성이 바뀌어도 excess free volume의 국지화가 Zr-Cu 결합에서 나타나는 것은 동일하지만, eutectic 조성과는 달리 hypoeutectic 조성의 경우 끊어지지 않은 Zr-Cu 결합 길이가 증가하는 것과 Zr-Zr 결합이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 fragility 관점에서 설명할 수 있을 것이다.

Table 4.2.는 피로가 진행됨에 따라 각 시편에서의 Zr-Cu, Zr-Zr bond peak이 어떻게 변화하는지 Zr *K*-edge EXAFS 측정을 통해 나타난 결과를 정리하였다. 여기서 peak intensity의 경향은 load-free zone, constant load zone, fatigue zone의 순서로 관찰하였다.

앞서 언급한 바와 같이 eutectic 조성은 가능한 구성 원소들의 조합 중 가장 낮은 융점을 갖는 조성이기 때문에, 안정성이 가장 높은 액상에서 고화가 가능하다. 특히, 주조 과정에서 높은 냉각 속도로 급랭되기 때문에 eutectic 조성 비정질 합금의 원자 구조는 해당 시스템에서 가장 밀도가 높은 비정질 구조를 갖는다고 볼 수 있다. 액체 상태에서 원자들의 밀도가 높다는 것은, 원자 간 거리가 가까워 결합력이 높다는 의미이며 이는 곧 액상 점도의 온도의존성이 약하다는 의미로, fragility가 작은 strong glass임을 의미한다. 이에 반해 hypoeutectic 조성은 eutectic 조성에 비해 상대적으로 액상의 원자 밀도가 작고, 더 약한 원자 결합력과 더 큰 fragility를 갖는 fragile glass로 볼 수 있다. Table 4.3.[19]은 strong glass와 fragile glass의 일반적인 특성을 요약하였다. 본 연구의 eutectic 조성은 비정질 구조를 유지하면서도 보다 원자간 결합이 강하게 작용할 수 있는 strong glass이며, 이 때문에 동일한 조건에서 피로 응력이 가해져도 Zr-Cu 원자 간 결합이 그대로 유지되는 반면, hypoeutectic 조성에서는 Zr-Cu 원자 간 결합이 약한 부분으로 작용하여

국지적 변형이 일어난 것이 EXAFS를 통해 관찰된 것으로 사료된다. 특히, Hypoeutectic 조성은 상대적으로 초기 excess free volume 함량을 뿐만 아니라, Zr보다 원자 크기가 작은 Cu 원자가 있는 위치에 국지적 응력이 집중되어 free volume이 모일 수 있는 site로 작용하는 것으로 사료된다.

앞서 정리한 바와 같이 5절에서는 XAFS 측정을 수행함으로써 조성의 차이로 인한 fragility의 차이가 피로 변형 시 원자 구조 변화에 미치는 영향을 이해하고자 하였다. Zr-Cu-Al 삼원계 합금에서 피로 변형은 기본적으로 Zr-Zr 결합과 Zr-Cu 결합의 결합수를 낮추는 방향의 구조 변화를 야기하며, eutectic과 hypoeutectic의 조성 차이는 같은 조건의 피로 변형 응력이 가해질 때 hypoeutectic 조성에서 Zr-Cu 결합력이 상대적으로 약하게 나타나는 것을 XAFS 측정을 통하여 확인할 수 있었다. 이 같은 차이는 액상 안정도의 차이가 가져오는 원자 구조의 차이에서 오는 것인데, 더 안정한 strong glass인 eutectic 조성은 응력으로 유발되는 excess free volume의 완충 작용에 유리하고, 상대적으로 fragile glass인 hypoeutectic 조성은 같은 응력 조건에서 더 민감하게 반응하는 것이 Zr-Cu 결합력의 차이가 나타난 것으로 사료된다. 이러한 비정질의 fragility는 비정질 형성능(GFA; glass forming ability)과도 직결되는 요소로, fragility가 작은 strong glass일수록 녹는점이 낮아져 상대적으로 안정된 비정질 구조를 유지하기가 쉬워 비정질 형성능도 향상된다. 본 실험에 사용된 Zr-Cu-Al 합금의 eutectic, hypoeutectic 조성의 GFA 역시 각각 22 mm [65], 8 mm[66]로 보고되어 fragility와 GFA의 거시적 관계를 확인할 수 있다.

	Eutectic composition		Hypoeutectic composition	
	Zr-Cu	Zr-Zr	Zr-Cu	Zr-Zr
20,000 tens.	increase	increase	increase	decrease
40,000 tens.	–	decrease	increase	increase
20,000 comp.	decrease	increase	increase	increase
40,000 comp.	decrease	decrease	–	–
80,000 comp.	decrease	decrease	decrease	decrease
120,000 comp.	–	–	decrease	decrease

Table 4.2. Change in peak intensity resulted from EXAFS plots for eutectic and hypoeutectic composition. (c.f. ‘–’ stands for the disagreement between the order of degree of deformation and peak intensity.)

Strong glass former (Eutectic composition)	Fragile glass former (Hypoeutectic composition)
Small Poisson's ratio, ν	Large Poisson's ratio, ν
Small fragility, m	Large fragility, m
Small STZ volume, \mathcal{Q}_{STZ}	Large STZ volume, \mathcal{Q}_{STZ}
High shear modulus, γ	Low shear modulus, γ
Large energy barrier	Small energy barrier
High GFA(glass forming ability)	Low GFA(glass forming ability)
Low plasticity	High plasticity
Low toughness	High toughness

Table 4.3. Comparison of properties between fragile and strong glasses.

제 5 장 결론

본 연구에서는 eutectic($Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$)과 hypoeutectic($Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$) 조성의 두 가지 Zr-Cu-Al 삼원계 비정질 합금 시편에 대하여, 소성 변형 및 피로 변형에서 일어나는 구조의 변화가 전기적 성질에 미치는 영향을 알아보고, 그 원인을 분석하기 위한 구조 분석을 행하였다.

(1) 비정질 합금 리본시편에 대한 굽힘 실험을 통하여, 소성 변형이 일어나는 경우 전단띠가 생성되며 시편의 전기 저항이 직선적 비례관계를 가지며 증가하는 것을 확인하였다. 이는 상대적으로 free volume 함량이 높은 전단 변형 영역이 시편에서 차지하는 부피 분율이 커지면서, 원자와 원자 간의 전기 전도가 감소하여 일어난 결과로 보인다.

(2) 비정질 합금 리본시편에 대한 굽힘 피로 실험을 하며 실시간으로 전기 저항을 측정한 결과 피로가 진행될수록 시편의 저항이 증가하며, 최종 피로 파단과 함께 저항이 급격하게 증가하는 것을 확인하였다. 피로의 최종 단계인 final stage에서는 피로 균열이 생성·전파되면서 시편 자체가 끊어져 저항이 증가하였고, 그 증거는 파단면에 존재하는 striation으로 확인할 수 있었다. 하지만 그 이전 단계인 initial & mid stage에서는 직접적으로 관찰할 수 있는 전단띠나 균열은 발견할 수 없었다.

(3) 피로 변형의 initial & mid stage에서도 미약하지만 저항의 증가가 관찰되었기 때문에 이 원인을 규명하고자 XAFS 측정을 수행하였다. 피로가 진행됨에 따라서 Zr 원자를 중심으로 주변 이웃 원자들과의 결합이

어떻게 변하는지를 살펴본 결과, 피로가 진행됨에 따라 Zr-Zr 결합 및 Zr-Cu 결합에 해당하는 peak의 세기가 점차 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 즉 피로가 진행될수록 비정질 합금의 구조가 더욱 무질서화 되는 방향으로 변화하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 항복 강도 이하의 응력 조건이라도 적절한 시간 동안 작용한다면 재료에 영구적인 변형을 야기할 수 있는 점탄성 변형 인자(viscoelastic strain component)의 영향으로 사료된다.

(4) 비정질 합금 시편의 fragility 차이는 변형의 정도와 전기 저항 변화 경향에 있어서 몇몇 차이점들을 나타냈다. 기본적으로, eutectic 조성은 해당 시스템에서 가장 낮은 융점을 갖는 조성이기 때문에 가장 dense한 액상에서 응고되어 비정질 구조를 이루는 strong glass이며 hypoeutectic 조성은 상대적으로 fragile glass이다. 따라서, as-spun 상태에서 포함하고 있는 initial free volume의 양은 eutectic 조성에서 최소이다. 비정질 합금의 변형은 free volume의 확장과 그들이 모여 이루는 전단띠를 통해 이루어지기 때문에, excess free volume을 수용할 수 있는 가능성이 더 큰 쪽은 eutectic 조성이라 볼 수 있다. 이 특성은 결국 같은 최종 상태로 가는 동일한 응력 및 변형 조건에서 eutectic 조성으로 하여금 더 많은 excess free volume을 완충할 수 있도록 하고, 이는 더 큰 전기 저항 변화로 나타났다. Hypoeutectic 조성의 경우 EXAFS 실험 결과 Zr-Cu 결합력이 상대적으로 더 약하고, 피로가 진행됨에 따라서 해당 결합의 거리가 멀어지는 것을 추가적으로 관찰할 수 있었다.

위와 같은 결과들을 통하여, 비정질 합금의 변형은 구조를 변화 시킴과 동시에 전기적 성질의 변화를 이끌어내, 구조-특성 변화 간 상관

관계가 있음을 입증하였다. 변형의 정도가 증가할수록 전기 저항 역시 증가하는 경향은 향후 비정질 재료의 실제 사용에서 실시간으로 재료의 상태를 모니터링하는 방법으로 쓰일 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 본 연구 결과는 아직까지 명확히 밝혀지지 않은 비정질 합금의 변형 메커니즘을 보다 분명하게 이해할 수 있도록 하는 중요한 시금석이 될 수 있을 것이며, 비정질 합금의 실제 사용 시 한계로 지적되는 취성 파괴 (catastrophic failure)를 막기 위한 새로운 방안을 제시하는 데 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] A.L. Greer, Science 267 (1995) 1947.
- [2] A. Inoue, Acta Mater. 48 (2000) 279.
- [3] R. D. Conner, R.B. Dandliker, W.L. Johnson, Acta Mater. 46 (1998) 6089.
- [4] U. Kühn, J. Eckert, N. Mattern, L. Schultz, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2478.
- [5] T.C. Hufnagel, C. Fan, R.T. Ott, J. Li, S. Brennan, Intermetallics 10 (2002) 1163.
- [6] J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann, F. Baier, W.H. Wang, J. Eckert, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 205501.
- [7] E.S. Park, H.J. Chang, D.H. Kim, J. Mater. Res. 22 (2007) 334.
- [8] E.S. Park. D. H. Kim, Met. Mater. Int. 11 (2005) 19.
- [9] M.H. Lee, J.Y. Lee, D.H. Bae, W.T. Kim, D.J. Sordellet, D.H. Kim, Intermetallics 12 (2004) 1133.
- [10] F. Spaepen, Acta Metall. 25 (1977) 407-415.
- [11] R. Becker, Z. Phys. 33 (1925) 185-213.
- [12] E. Orowan, Z. Phys. 89 (1934) 327-343.
- [13] A.S. Argon, Acta Metall. 27 (1979) 47-58.
- [14] C.A. Schuh, A.C. Lund, Nat. Mater. 24 (2003) 49-52.
- [15] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty, Acta Mater. 55 (2007) 4067-4109.
- [16] T. Egami, W. Dmowski, P. Kosmetatos, M. Boord, T. Tomida, E.

- Oikawa, A. Inoue, J. Non-Crystalline Solids 192&193 (1995) 591–594.
- [17] T. Egami, “Atomistic Theory of Metallic Liquids and Glasses”, in Bulk Metallic Glasses (2008) 27–55, Springer US.
- [18] P. Guan, M. Chen, T. Egami, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 205701.
- [19] W.H. Wang, Progress in Materials Science 57 (2012) 487–656.
- [20] F. Spaepen, Nat. Mater. 5 (2006) 7–8.
- [21] M. Chen, Annu. Rev. Mater. Res. 38 (2008) 445–469.
- [22] M. Meyers, K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials, 2nd Edition (2009) Cambridge University Press.
- [23] W.H. Peter, R.A. Buchanan, C.T. Liu, P.K. Liaw, J. Non-Cryst. Solids 317 (2003) 187–192.
- [24] B.C. Menzel, R.H. Dauskardt, Scr. Mater. 55 (2006) 601–604.
- [25] G.Y. Wang, J.D. Landes, A. Peker, P.K. Liaw, Scr. Mater. 57 (2007) 65–68.
- [26] B.C. Menzel, R.H. Dauskardt, Scr. Mater. 57 (2007) 69–71.
- [27] E.A. Brandes, G.B. Brook, “Smithells Metals Reference Book”, 7th edn (1992) Butterworth–Heinemann, London, U.K.
- [28] D.C. Qiao, G.Y. Wang, P.K. Liaw, V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, J. Mater. Res. 22 (2007) 544–550.
- [29] K. Fujita, T. Hashimoto, W. Zhang, N. Nishiyama, C. Ma, H.M. Kimura, A. Inoue, Rev. Adv. Mater. Sci. 18 (2008) 137–139.
- [30] W.F. Brown Jr., “Aerospace structural metals handbook” (2001) CINDAS/USAF CRDA Handbooks Operation Purdue University.
- [31] C. Suryanarayana, A. Inoue, “Bulk Metallic Glasses” (2010) 395–425, CRC Press.

- [32] C.S. Seok, D.J. Kim, B.K. Bae, Transactions of the KSME A 24 (2000) 2995–3002.
- [33] S. Wen, D.D.L. Chung, Cement and Concrete Res. 30 (2000) 1979–1982.
- [34] B.J. Kim, Y. Cho, M.S. Jung, H.A.S. Shin, M.W.oon Moon, H.N. Han, K.T. Nam, Y.-C. Joo, and I.S. Choi, Small 8, No. 21 (2012) 3300–3306.
- [35] T. Masumoto, R. Maddin, Mat. Sci. and Eng. 19 (1975) 1–24.
- [36] T. Shiraiwa, M. Enoki, Strength, Fracture and Complexity 7 (2011) 205–214.
- [37] R. Bhowmick, R. Raghaven, K. Chattopadhyay, U. Ramamurty, Acta Materialia 54 (2006) 4221–4228.
- [38] M. Newville, “Fundamentals of XAFS”, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (2004).
- [39] D.C. Koningsberger and R. Prins, “X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES”, in Chemical Analysis 92, John Wiley & Sons (1988).
- [40] H.J. Chang, “Plastic Deformation Behavior of Metallic Glasses with Locally Inhomogeneous Structure”, Ph.D. Thesis (2007).
- [41] S. D. Kelly, D. Hesterberg, and B. Ravel, “Methods of Soil Analysis: Part 5, Mineralogical Methods”, Ed. A. L. Urely and R. Drees, Soil Science Society of America Book Series, Madison (2008).
- [42] K. Saksl, P. Jóvári, H. Franz, J.Z. Jiang, J. Appl. Phys. 96 (2005) 113507.
- [43] K. Saksl, H. Franz, P. Jóvári, K. Klementiev, E. Welter, J. Saida,

- A. Inoue J.Z. Jiang. Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3924.
- [44] H.W. Sheng, W.K. Luo, F.M. Alamgir, J.M. Bai, E. Ma, Nature 439 (2006) 26.
- [45] X.D. Wang, Q.K. Jiang, Q.P. Cao, J. Bednarcik, H. Franz, J.Z. Jiang, J. Appl. Phys. 104 (2008) 093519.
- [46] T. Fujita, K. Konno, W. Zhang, V. Kumar, M. Matsuura, A. Inoue, T. Sakurai, M.W. Chen, PRL 103 (2009) 075502.
- [47] S.Y. Kwak and S.H. Kim, Polymer Science and Technology, 16 (2005) No.2.
- [48] I. Procházka, Materials Structure 8 (2001) No. 2.
- [49] Y.M. Kim, “Investigation of open-volume defects and electron momentum distributions in solids using the positron annihilation techniques (PAT)”, Ph.D. Thesis (2008).
- [50] B.P. Kanungo et al., Intermetallics 12 (2004) 1073–1080.
- [51] J. Li, F. Spaepen, T.C. Hufnagel, Phil. Mag. A 82 (2002) 2623.
- [52] J. Li, Z.L. Wang, T.C. Hufnagel, Phys. Rev. B (Condens. Matter Mater. Phys.) 65 (2002) 144201/1.
- [53] W.H. Jiang, M. Atzmon, Acta Mater. 51 (2003) 4095.
- [54] W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M. Atzmon, Acta Mater. 53 (2005) 3469.
- [55] H.S. Chen, S.Y. Chuang, Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 316–317.
- [56] D.I. Uhlenhaut, F.H. Dalla Torre, A. Castellero, C.A.P. Gomez, N. Djourellov, G. Krauss, B. Schumitt, B. Patterson, J.F. Löffler, Philosophical Magazine 89 (2009) 233–248.
- [57] K.M. Flores, D. Suh, R.H. Dauskardt, P. Asoka-Kumar, P.A.

- Sterne, R.H. Howell, J. Mater. Res. 17 (2002) 1153–1161.
- [58] R.S. Vallery, M. Liu, D.W. Gidley, M.E. Launey, J.J. Kruzic, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 261908.
- [59] A. Ishii, F. Hori, Y. Fukumoto, A. Iwase, Y. Yokoyama, T.J. Konno, J. Phys.: Conference Series 265 (2011) 012013.
- [60] G.Y. Wang, P.K. Liaw, M.L. Morrison, Intermetallics 17 (2009) 579.
- [61] K. Fujita, W. Zhang, B. Shen, K. Amiya, C.L. Ma, N. Nishiyama, Intermetallics 30 (2012) 12–18.
- [62] G. Wang, P.K. Liaw, X. Jin, Y. Yokoyama, E.W. Huang, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113512.
- [63] A.I. Taub, F. Spaepen, J. Mat. Sci. 16 (1981) 3087–3092.
- [64] K.W. Park, C.M. Lee, M. Wakeda, Y. Shibutani, M.L. Falk, J.C. Lee, Acta Mater. 56 (2008) 5440–5450.
- [65] A. Inoue, A. Takeuchi, Acta Materialia 59 (2011) 2243–2267.
- [66] Q.S. Zhang, W. Zhang, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, Materials Science Forum 654–656 (2010) 1042–1045.

Abstract

It is important to clarify the properties and structural changes of a metallic glass during deformation. Therefore, the individual and collective behavior of shear deformed areas should be properly investigated. Many researchers have intensively studied to determine the deformation mechanism of metallic glasses. However, our understanding of how a shear deformed area affects glassy materials' properties as well as how a shear band initiates and propagates during deformation is still limited.

In the present study, we discovered that electrical resistance changes as the number of shear bands increased with the bending of the specimen. This concept was used in bending fatigue test of metallic glass ribbon to evaluate nucleation and propagation of the shear bands - the amount of plastic deformation of metallic glass - in terms of electrical resistance. As a result, we detected variation of electrical resistance in real-time as the bending fatigue progressed. Eventually, we expect to evaluate a correlation between internal structure change, such as shear band density, and resistance change, which might be used as an indicator of the degree of plastic deformation in metallic glasses. Furthermore, we will carefully discuss the size effect by comparing fatigue behavior between bulk samples and ribbons of metallic glasses. This outcome helps explain the interrelationship between the ribbon samples and bulk samples as

well as some additional influences of sample size on deformation.

However, we cannot detect the formation of any shear bands until the final failure begins during initial bending fatigue process. When a material is subjected to stress, its strain response is generally made up of several components. Among these strain components, the viscoelastic component eventually causes permanent deformation of internal structural changes in metallic glass during deformation. To evaluate atomic scale structural changes, they need to be analyzed by an appropriate intensive structural analysis tool; XAFS(X-ray Absorption Fine Structure) was chosen for the detection of finer scale of deformation in metallic glass such as dilatation of free volume. Consequently, the structure of fatigued metallic glass ribbon changed into more disordered structure with increasing excess free volume and collapse of atomic bonds with progress of degradation.

These results might offer better understanding on dynamic behaviors of shear bands during deformation and the significance of shear deformed areas in determination of key characteristics of metallic glasses.

**keywords : metallic glass; shear band; bending fatigue test;
electrical response; structure-property correlation**

Student Number : 2011-20623